

ILL. LIBRAR
FEB 7 1966
CHICAGO CIRCLE

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

FORTGEFÜHRT VON
K. F. BONHOEFFER

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

J. H. DE BOER-Geleen, H. BRAUNE-Hannover, G. CHAUDRON-Paris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopen-
hagen, ST. CLAESON-Uppsala, H. CORDES-Braunschweig, E. CREMER-Innsbruck, K. CRUSE-Clausthal,
J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, U. FRANCK-Aachen, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-
Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N.Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo,
K. HAUFFE-Göttingen, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo, W. JOST-
Göttingen, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., A. KNAPPWOST-Hamburg, G. KORTÜM-Tübingen,
O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N.Y.,
H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen, R. G. W. NORRISH-
Cambridge, L. ONSAGER-New Haven, Conn., S. R. PALIT-Calcutta, L. PAULING-Pasadena, Cal.,
I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, N. G.
SCHMAHL-Saarbrücken, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Frankfurt am Main, I. N. STRANSKI-Berlin,
R. SUHRMANN-Hannover, Z. G. SZABÓ-Szeged, H. S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eind-
hoven, C. WAGNER-Göttingen, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON
G. BRIEGLEB, TH. FÖRSTER, G. SCHMID, G.-M. SCHWAB, E. WICKE



47. BAND

HEFT 3/4

NOVEMBER 1965

**AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN**

Bemerkungen für die Autoren

Als Manuskript können nur Originalarbeiten angenommen werden, die nicht bereits an anderer Stelle veröffentlicht sind oder veröffentlicht werden sollen. Der Umfang des Textes soll bei doppeltem Zeilenabstand 20 Schreibmaschinenseiten nicht überschreiten, und der zusätzliche Platzbedarf für Abbildungen, Tabellen und Literaturzitate soll sich in angemessenen Grenzen halten. Überschreitungen des angegebenen Umfangs führen zu erheblichen Verzögerungen im Abdruck. Manuskripte geeigneten Inhalts können, wenn ihr Umfang einschließlich Abbildungen und Tabellen 3 Druckseiten nicht überschreitet, als kurze Mitteilungen außerhalb der Reihenfolge rascher veröffentlicht werden.

Die Ergebnisse sind entweder in Form von Tabellen oder in Diagrammen zu bringen. Wiedergabe auf beide Weisen ist nur in besonders begründeten Fällen möglich. Die Literaturzitate sollen im Text fortlaufend numeriert werden und werden jeweils auf den betreffenden Seiten als Fußnoten gebracht. Die Manuskripte sollen druckfertig auf einseitig beschriebenen und nummerierten Blättern eingereicht, Zeichnungen für etwaige, möglichst einfach zu haltende Abbildungen auf besonderen Blättern beigelegt werden. Sämtliche Beschriftungen sind mit weichem Bleistift einzutragen, da die Schrift vom Zeichner des Verlages ausgeführt wird. Die Unterschriften zu den Abbildungen sind auf einem zusätzlichen Blatt beizufügen. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in Ausnahmefällen und nach Vereinbarung mit der Redaktion gebracht werden. Arbeiten, die nicht als kurze Mitteilungen erscheinen, soll eine kurze Zusammenfassung vorangestellt werden, die den wesentlichen Inhalt wiedergibt. Autoren fremdsprachiger Veröffentlichungen wird empfohlen, diese Zusammenfassung auch in deutscher Sprache beizufügen; dies erleichtert eine sachgemäße Berichterstattung in den deutschen Referateorganen.

Wir bitten, bei den Korrekturen Rechtschreibung, Interpunktion und Zeitschriftenabkürzungen nicht zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften vereinbarten Regeln einzuhalten. Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden und die Autoren mit weiteren Kosten belastet werden müssen. Anstelle eines Honorars liefern wir 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Sonderdrucke gegen Erstattung der Kosten, deren Höhe der Verlag auf Wunsch vorher mitteilt.

Manuskripte erbeten an:

Prof. Dr. G. Briegleb, 87 Würzburg, Marcusstraße 9/11,
Institut für physikalische Chemie der Universität

Prof. Dr. Th. Förster, 7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 15,
Laboratorium für Physik. Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule

Prof. Dr. G. Schmid, 5 Köln, Severinswall 34,
Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität

Prof. Dr. G.-M. Schwab, 8 München 2, Sophienstraße 11,
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität

Prof. Dr. E. Wicke, 44 Münster, Schloßplatz 4
Institut für Physikalische Chemie der Universität

Akademische Verlagsgesellschaft, 6 Frankfurt am Main, Cronstettenstraße 6

Bandpreis DM 50,—

Ermäßigter Bandpreis für private Bezieher DM 40.—

Die drei C—N-Valenzschwingungen in substituierten Dimethylanilinen*

Von

FRIEDRICH RITSCHL** und GERHARD KÜNKEL†

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin
(Direktor: Prof. Dr. G. HILGETAG)

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. Juni 1965)

Zusammenfassung

An 18 parasubstituierten Dimethylanilinen wurden die Phenyl-*N*- und die je zweifach vorhandenen *N*-Methylvalenzfrequenzen der Ultrarotspektren bestimmt. Es ergibt sich für die erstere Schwingungsart ein linearer Zusammenhang mit den HAMMETT-Substituentenkonstanten (Anilinsystem) mit einer positiven Steigung entsprechend einer Erhöhung des Bindungsgrades der Phenyl-*N*-Bindung. Aber auch die beiden anderen Frequenzen lassen sich in einen Zusammenhang mit der Substituentenkonstante einerseits und der Phenyl-*N*-Valenzfrequenz andererseits bringen. Für die Zwecke der Zuordnung der IR-Spektren wurde ¹⁵N-Dimethylanilin synthetisiert und sein Spektrum gemessen. Als Anwendung der Untersuchung folgt eine Bestimmung der Konstanten einiger Substituenten und die Einstufung der Wirkung eines Elektronen-defizits auf die Dimethylaminophenylgruppe in einem speziellen aromatischen Radikalmolekül.

Für Dimethylanilin wurde die Bande des Ultrarotspektrums bei 1343/cm von KATRITZKY und JONES¹ als Phenyl-*N*-Valenzbande zugeordnet. Wegen ihrer großen Intensität ist sie auch in substituierten Dimethylanilinen (subst. DMA) relativ leicht zu finden. In einigen Radikalen und Farbstoffen, die mindestens eine Dimethylaminophenylgruppe enthalten, liegt diese Bande auffällig hoch². KATRITZKY

* Diplomarbeit G. KÜNKEL, 1965, unvollendet. G. KÜNKEL, gest. 18. 1. 1965.

** Neue Anschrift: Institut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof.

¹ A. R. KATRITZKY und R. A. JONES, J. chem. Soc. [London] 1959, 3674.

² F. RITSCHL, Dissertation, Berlin, Humboldt-Universität, 1964.

und JONES hatten außerdem schon einen relativ starken Einfluß von Substituenten auf die Position dieser Bande beschrieben. Wir untersuchten deshalb diese Bande und die beiden anderen *N-C*-Schwingungsbanden, die bei den Valenzschwingungen einer Dimethylaminophenylgruppe auftreten, in mehreren para- und metasubstituierten DMA exakt.

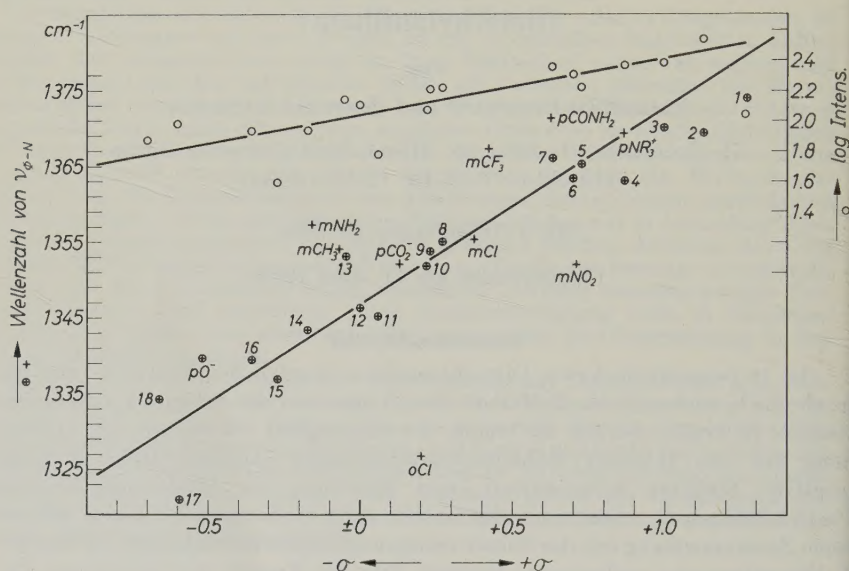


Abb. 1. Oben: Log(Intensität)-Werte (○) der Präzisionsmessungen der Phenyl-*N*-Banden*. Unten: Wellenzahlen (⊕) der Phenyl-*N*-Banden von Paraderivaten, aus den Präzisionsmessungen 1–18, vgl. Tab.2. Φ bedeutet Phenyl. + sind keine Präzisionsmessungen.

Die bei Substitution an der Phenyl-*N*-Valenzbande auftretenden Verschiebungen lassen sich u. E. in einen linearen Zusammenhang mit der Sigmakonstante, wie sie für Anilin und seine Derivate bei JAFFE³ zu finden ist, bringen. Abb.1 zeigt diese lineare Beziehung. Eine Ausgleichsrechnung mit den Werten, die in Präzisionsmessungen an Paraderivaten in Lösung gewonnen wurden, ergab die Beziehungen:

1. Wellenzahl $_{\phi-N} = 25,7 \times \text{Sigmakonstante} + 1347,1$ (/cm)
2. Sigmakonstante = $0,0389 \times \text{Wellenzahl} - 52,401 \pm 0,182$.

* Die Extinktion von Subst. No.4 wurde wegen Dublettcharakter der Bande halbiert.

³ H. H. JAFFE, Chem. Rev. **53** (1953) 191.

Für die stark abweichenden Punkte können Fehler in der Zuordnung und Fehler im Sigmafaktor verantwortlich sein. Ferner darf man a priori nicht die kinetischen Konstanten der HAMMETT-Gleichung durch Wellenzahlen ersetzen. Die bei solcher Verfahrensweise auftretenden Fehler hängen aber von dem untersuchten System ab, in unserem Falle lassen sich diese Fehler offenbar vernachlässigen. Ferner sei auf RAO und VENKATARAGHAVAN⁴ verwiesen, die feststellen, daß die HAMMETT-Konstanten und die Konstanten der elektrophilen Substitution in ihren Beziehungen zu Daten aus Schwingungsspektren das gleiche leisten. Bei Punkt 17 in Abb. 1 (*N*Met₂-Gruppe) kann eine Besonderheit der Valenzbande insofern eingetreten sein, als wegen der gleichzeitigen Anwesenheit zweier Dimethylaminogruppen im Molekül eine Aufspaltung der sonst einfachen Phenyl-*N*-Valenzbande in zwei Komponenten, zwischen denen ein gewisser Resonanzabstand liegt, eingetreten sein kann. Nach SCHMID und BRANDMÜLLER⁵ müßten beide allerdings IR-inaktiv sein, wenn in der Molekülebene auch eine Symmetrieebene liegt. Höchstwahrscheinlich ist das aber nicht der Fall. Daß die Bande aber richtig als Phenyl-*N*-Valenzbande zugeordnet ist, folgt aus ihrer auf mehr als das Doppelte der Werte der DMA mit ähnlichen Substituenten angewachsenen Größe der spezifischen Bandenextinktion.

Bei Punkt 13 (*S*Met-Gruppe) steht die Zuordnung der Bande außer Zweifel, deshalb wird die große Abweichung des Punktes von der Geraden u. E. von dem eingesetzten Sigmafaktor verursacht, der zu klein ist, weil er der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen der *S*Met- und der *N*Met₂-Gruppe nicht Rechnung trägt. In der Diskussion der Ergebnisse sollen dafür Argumente gebracht werden.

Die mit wachsendem Sigmafaktor beobachtete Wellenzahlerhöhung ist wegen der gleichbleibenden reduzierten Massen der schwingenden Molekülteile nur durch einen Zuwachs in der Kraftkonstante der *N*-Phenylbindung zu erklären. Dieser beruht auf einer Erhöhung der Elektronendichte in dieser Bindung durch das elektromere und induktive Absaugen des freien Elektronenpaares des *N*-Atomes in Richtung Ring durch die Substituenten. Weil die Bindungselektronen des *N*-Atomes in den beiden *N*-Methylbindungen mit denen der Phenyl-*N*-Bindung und auch mit dem freien Elektronenpaar energetisch miteinander durch die Hybridisierung korreliert sind, müssen auch die

⁴ C. N. R. RAO und R. VENKATARAGHAVAN, Canad. J. Chem. **39** (1961) 1757.

⁵ E. W. SCHMID und J. BRANDMÜLLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 940.

Wellenzahlen der symmetrischen (s.) und der asymmetrischen (as.) *N*-Methylvalenzschwingungsbanden des DMA bei Substitution Veränderungen aufweisen, und diese Veränderungen müssen sich überdies mit denen der Wellenzahlen der Phenyl-*N*-Schwingungen in Beziehungen bringen lassen. An der as. *N*-Methylbande ist nun eine Erhöhung der Wellenzahl mit steigendem Sigmafaktor zu erkennen, während die *N*-Methylbande praktisch unverändert bleibt.

Die Lagekonstanz der s. *N*-Methylbande bedeutet nicht, daß sich in ihr keine Veränderung der Kraftkonstante der *N*-Methylbindung widerspiegelt. Vielmehr ist sie das Ergebnis einer Frequenzerhöhung durch Kraftkonstantenvergrößerung im Zuge der Verfestigung der *N*-Methylbindung bei gleichzeitiger Frequenzerniedrigung, die eintreten muß, wenn sich der Methyl-*N*-Methyl-Valenzwinkel öffnet, wie aus der bei LINNETT⁶ angegebenen Formel für die Frequenzen (s. und as.) von Amino- und Methylgruppen hervorgeht. Wir haben diese Formel für die Dimethylaminogruppe eingesetzt und dabei probeweise die Methylgruppen als Punkte mit den Massen eines Methylradikals betrachtet. Für die as. *N*-Methylbande folgt aus der Formel eine Frequenzerhöhung auch bei wachsendem Winkel. Die Vergrößerung der Kraftkonstanten und die Winkelöffnung können gut miteinander in Einklang gebracht werden, denn bekanntlich verändert sich auch am Stickstoffatom der Valenzwinkel von etwa 108° (tetraedr.) zu 120° (trigonal), wenn der s-Anteil in den Bindungen des Stickstoffatoms gemäß dem Übergang von einer *sp*³- zu einer *sp*²-Hybridisierung steigt. Um uns von den Änderungen in den Valenzwinkeln (Methyl-*N*-Methyl), θ° , und in der Kraftkonstante der *N*-Methylbindungen, k_{N-C} , zu überzeugen, haben wir diese Größen aus den s. und den as. *N*-Methylvalenzfrequenzen berechnet und in Tab. 1 angeführt, die aber wegen der Kleinheit der Änderungen nur die Extremwerte und einige Zwischenwerte enthält:

Tabelle 1

Methyl-N-Methyl-Valenzwinkel und N-Methylkraftkonstanten einiger subst. DMA

<i>R</i> =	$k_{N-C} \cdot 10^{-5}$	θ (aus der as. <i>N</i> -Met.-Bande)
<i>CF</i> ₃	4,368 dyn/cm	103,7°
<i>NO</i> ₂	4,362	103,3°
<i>CN</i>	4,336	103,2°
<i>H</i>	4,313	102,7°
<i>OH</i>	4,319	102,3°
<i>NH</i> ₂	4,299	102,1°

⁶ J. W. LINNETT, Trans. Faraday Soc. **41** (1945) 223.

Wegen der groben Vernachlässigungen der wahren Schwingungswechselwirkungen in der Formel, die den Berechnungen dieser Werte zugrunde lag, können nur die relativen Änderungen von θ und k_{N-C} Aussagekraft für sich beanspruchen. Entsprechend der Erhöhung der Wellenzahl der as. N -Methylvalenzbande ist eine Vergrößerung des Valenzwinkels und ein Anwachsen der Kraftkonstante k_{N-C} zu verzeichnen.

Eine brauchbare Korrelation zwischen allen drei Valenzfrequenzen glauben wir nun in der Form gefunden zu haben, wie sie in Abb. 2 angewendet wurde. Eine Beziehung zwischen einem Ausdruck, der beide N -Methylvalenzfrequenzen enthält, und der Sigmakonstante haben wir in Abb. 3 dargestellt.

Einer Untersuchung wert sind schließlich noch die Intensitäten der von uns untersuchten Valenzschwingungsbanden. Sie wurden von uns aus den Maximalextinktionen der Banden unter Berücksichtigung des Untergrundes bestimmt. Die spezifischen Extinktionskoeffizienten der Phenyl- N -Valenzbanden haben, als Funktion der Sigmakonstanten betrachtet, eine positive Steigung. Ihr Wert schwankt zwischen 46 und 250 cm^2/Mol . Bei N,N,N',N' -Tetramethylparaphenyldiamin (Punkt 17) paßt sich der halbierte Wert am besten an die mittellnde Gerade an, durch die Gegenwart zweier Dimethylaminogruppen findet die Halbierung ihre Berechtigung. Auch bei der s. und der as. N -Methylvalenzbande dieses Stoffes stößt man auf die doppelten Intensitätswerte. Bei diesen beiden Schwingungstypen erlaubt aber der große Fehler der Intensitätsmessung allgemein keine Aussage über die Abhängigkeit der Intensitäten von den Sigmakonstanten.

In Abb. 1 sind weitere Meßergebnisse zu erkennen, die an einigen in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen Paraderivaten und einigen Meta-derivaten des DMA erzielt wurden. Erstere sind in KBr -Preßlingen gemessen worden, letztere mit ebenfalls verminderter Präzision. Dennoch ist zu erkennen, daß die Position ihrer Phenyl- N -Valenzbande von den Sigmakonstanten bestimmt wird. Diese Werte werden durch je ein einfaches + in der Abb. 1 dargestellt.

Zuordnung der IR-Spektren im Gebiet 900 bis 1400/cm

Obwohl schon KATRITZKY und JONES¹ die Phenyl- N -Valenzbande des DMA als Bande bei 1343/cm und die s. und die as. N -Methyl-Valenzschwingung unter Benutzung der Angaben von EDSALL⁷ für

⁷ J. T. EDSALL, J. chem. Physics 5 (1937) 225.

Tabelle 2. *Sigma*faktoren, *N*-Methylvalenzbanden (*s.* und *as.*) und Banden in deren Umgebung und ihre Zuordnungen (*Z*)

Nr.	Subst.	Sigmaf.	v_s	Z^a	v_{as}	Z^a
1	NO_2	+ 1,270	948,6	s	1068,7	as
2	CHO	+ 1,130	947,9	s	1000,3 1064,3	21 as
3	CN	+ 1,00	946,2	s	1065,3	as
4	COR	+ 0,870	947,3 960,0 ^b	s	1065,1 1075,0	as
5	CF_3	+ 0,730	939,2 947,2	s	1071,4	as
6	SCN	+ 0,699 ^t	947,0 997,3	s 21	1063,7 1094,0	as
7	$COOR$	+ 0,636	946,5 972,1	s	1064,8 1111,1	as <i>C—O</i>
8	J	+ 0,276	947,4 993,0	s 21	1063,0 1070,0 ^c	as <i>C—J</i>
9	Br	+ 0,232	947,0 996,2	s 21	1063,4 1081,0	as <i>C—Br</i>
10	Cl	+ 0,226	947,2 1000,0	s 21	1061,7 1100,9	as <i>C—Cl</i>
11	F	+ 0,062	947,1	s	1060,7 1093,4	as
12	H	0,000	946,1 991,8	s 25 ^b	1033,4 1060,2	8 ^b as
13	SR	— 0,047 ^t	948,1 967,7	s	1063,7 1071,5	as
14	R	— 0,170	947 ^d	s	1058,9	as
15	OR	— 0,270	947,4	s	1044,4 1056 ^c	<i>C—O</i> as
16	OH	— 0,357	948,5	s	1059,4	as
17	NR_2	— 0,600	950,8	s	1055,0 1097,0	as <i>bCH</i> ?
18	NH_2	— 0,660	947,3 975 ^c	s	1056,1	as
19	pNR_3^{+d}	+ 0,86	921,5 938,5/949,5	s	1065	as
20	mNO_2^d	+ 0,71	969,5 992,5	s	1064 1081	as

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Subst.	Sigma _f .	ν_s	Z^a	ν_{as}	Z^a
21	<i>pCONH</i> ₂ ^d	+ 0,627	947,5	s	1007 1065	as
22	<i>mCF</i> ₃	+ 0,42	962 993	s	1021 1074	as
23	<i>mCl</i>	+ 0,373	961 981	s	1062 1081	as
24	<i>o Cl</i>	+ 0,20	948	s	1041/52 1097	as <i>C—Cl</i> ?
25	<i>pCOO</i> ^{-d}	+ 0,100	936 951	s s	1060	as
26	<i>mR</i> ^e	— 0,07	961 993	s	1061 1094	as
27	<i>mNH</i> ₂ ^e	— 0,16	977 995	s	1051/76	as
28	<i>pO</i> ^{-d}	— 0,52	948	s	1007 1065	as
29	<i>pNO</i>	?	947	s	1068	as
30	<i>pCH</i> = <i>NOH</i>	?	940/947 ^e	s	1067	as

^a „s“: symmetrische, „as“: asymmetrische *N*-Methylvalenzbande. Schwingungsnummerierung nach ⁵. — ^b Numerierung nach E.W. SCHMID u. a., Z. Elektrochem. 64 (1960) 726. — ^c Bandenschulter. — ^d Aus *KBr*-Spektrum. — ^e Kapillarer Zustand. — ^f Ist nicht auf Anilin- oder ähnliche Systeme bezogen.

Dimethylamin bei 943 und 1057/cm zugeordnet haben, hielten wir es für nützlich, diese Zuordnung durch die Beobachtung der Frequenzverschiebung bei Isotopenersatz im DMA zu präzisieren. Wir stellten DMA mit einer 51%igen Anreicherung am Isotop ¹⁵N her und registrierten eine Bandenverbreiterung und Extinktionsrückgang bei der 1343- und der 943-cm⁻¹-Bande (*N*-Phenyl- und s. *N*-Methyl-Valenzbande), jedoch nicht an der as. *N*-Methylbande. Darüberhinaus zeigten sich an keiner anderen Bande im Gebiet von 900 bis 1700/cm Aufspaltungen oder Verbreiterungen. Die richtige Zuordnung der beiden erstgenannten Schwingungen dürfte damit außer Zweifel stehen. Bei den übrigen Para- und Metaderivaten des DMA bedienten wir uns der Banden, die in der nächsten Nähe der *N*-Phenyl-, der s. und der as. *N*-Methylbanden des DMA auftraten, und ihrer Intensitäten. Durch

Tabelle 3. Banden in der Nachbarschaft der Phenyl-N-Valenzbanden von subst. DMA. mit ihren Zuordnungen (Z)

Nr.	Subst.	cm ⁻¹	Z ^a	Nr.	Subst.	cm ⁻¹	Z ^a
1	NO ₂	1330,3 D	N = 0	16	OH	—	—
2	CHO	1315,6 1332,5	CHO K	17	NR ₂	—	—
3	CN	1325,0	27 o. K.	18	NH ₂	1268,4 1349,5 ^b	Φ-NH ₂ ?
4	COR	1315,7	bCH, 27 o. K.	19	pNR ₃ ^{+d}	1339	27 o. K.
5	CF ₃	1308 ^b 1330,0	27 o. K C—F	20	m NO ₂	—	—
6	SCN	1300,0 1321,0	K 27	21	p CONH ₂ ^d	1332	?
7	COOR	1319,1 1329 ^b	27 K	22	m CF ₃	—	—
8	J	1316,2	27 o. K.	23	m Cl	—	—
9	Br	1313,1 1335 ^b	K 27	24	o Cl	—	—
10	Cl	1314,7	27	25	p COO ^{-d}	1338	?
11	F	1321 ^b	27	26	m R	—	—
12	H	—	—	27	m NH ₂	—	—
13	SR	1320,7	27 o. bCH ₃	28	p O ^{-d}	—	—
14	R	1320 ^b 1375	27/bCH ₃ bCH ₃	29	NO	1314,3 1342	27 o. K. 27 o. K.
15	OR	—	—	30	CH = NOH	1329,5 1360,2	27 o. K. ?

R = CH₃-Gruppe. — D = Bandendublett. — ^a Einfache Zahlen: Schwingungsnummerierung nach ⁵. — ^b Bandenschulter. — ^c Mit vielen kurzwelligen Schultern. — ^d Aus KBr-Spektrum. — K = Kombinationsbande aus $\omega_{15} + \omega_{17}$ entsprechend ⁸.

Vergleich mit den Wellenzahlen, die für symmetrische Paradihalogenbenzole und Paraxylol von SCHMID und BRANDMÜLLER⁵ und für unsymmetrische Paradihalogenbenzole nebst Intensitäten von STOJILJKOVICZ und WHIFFEN⁸ angegeben sind, und mit einer Reihe von

⁸ A. STOJILJKOVICZ und D. H. WHIFFEN, Spectrochim. Acta **12** (1958) 47.

parasubstituierten Anilinen und Anisolen verschafften wir uns Klarheit über die wichtigsten Banden der Stoffe im genannten Gebiet.

In den Tab. 2 und 3 seien diejenigen Banden mit den von uns vorgeschlagenen Zuordnungen genannt, die in unmittelbarer Nachbarschaft zu den drei interessierenden Valenzbanden in einigen Fällen aufgetreten sind. Die Phenyl- N -Banden ergeben sich aus der Abb. 1 und werden nicht gesondert herausgestellt.

Apparatives und Präparatives

Die IR-Spektren der in CCl_4 löslichen Substitutionsprodukte des DMA wurden an den 0,5 molaren Lösungen der Stoffe mit Hilfe des Spektralphotometers UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena mit $NaCl$ -Prisma gemessen. Das Gerät wurde vor den Messungen mit Polystyrolfolie geeicht. Am Methangasspektrum wurde festgestellt, daß zwischen 1300 und 1350/cm mindestens 5, nach Werksangabe mindestens 3,3/cm aufgelöst werden. Weil am isotoopenmarkierten DMA an der Phenyl- N -Bande (1346,5/cm) und an der s. N -Methylbande (946,1/cm) keine echten Trennungen der jeweils zwei Komponenten zu registrieren waren, kann der Isotopenverschiebungseffekt auf die Banden nicht mehr als 3,3 bzw. 2,3/cm betragen. Die Präparierung der Substanzen erfolgte nach Originalvorschriften der Literatur, im Falle von m - CF_3 -DMA durch Nitrierung von Benzotrifluorid, Reduktion und Methylierung nach Analogvorschriften (Ausbeute über alle Stufen 14%), von p - CH_3CO -DMA in Analogie zu o - CH_3CO -DMA durch Methylierung von Paraaminoacetophenon nach BOGERT und NABENHAUER⁹, von m - CH_3 -DMA durch Methylierung von m -Toluidin und von o -Chlor-DMA durch Methylierung von o -Chloranilin. Die Stoffe galten als gereinigt, wenn ihre Schmelz- und Siedepunkte nach weiteren Reinigungsoperationen konstant blieben. Das isotopmarkierte DMA wurde in wiederholter Methylierung aus Anilin- ^{15}N und Methyljodid hergestellt und enthielt nach Aussage seines Gaschromatogrammes kein Ausgangs- oder Zwischenprodukt.

Diskussion, Anwendung und Zusammenfassung der Ergebnisse

Wir haben die lineare Beziehung zwischen den Sigmakonstanten und den Phenyl- N -Valenzschwingungsbanden postuliert, weil auch die Reihenfolge der Meßpunkte in der Beziehung zwischen den Frequenz-

⁹ M. T. BOGERT und F. P. NABENHAUER, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 1702.

quadraten (Abb. 2) eine Ordnung nach Sigmakonstanten erkennen ließ. Zur Aufstellung der Beziehung:

$$(\nu_{N-C,s}^2 + \nu_{N-C,as}^2) \text{ prop. } \nu_{\phi-N}^2$$

kommt man durch die Annahme, daß zwischen der Kraftkonstante der Phenyl-*N*-Bindung $k_{\phi-N}$ und der der *N*-Methylbindungen k_{N-C} (beide *N*-Methylbindungen werden energetisch gleich gesetzt, es ergibt sich nur eine repräsentative Kraftkonstante k_{N-C}) in jedem Derivat des DMA Proportionalität besteht. Nach LINNETT⁶ ist die Kraftkonstante k_{N-C} durch $4 \pi^2 c^2 \times (\text{red. Masse}) \times (\nu_s^2 + \nu_{as}^2)$ ausdrückbar. Setzt man für $k_{\phi-N}$ einen analog gebauten Ausdruck: $4 \pi^2 c^2 \times (\text{red. Masse}) \times \nu_{\phi-N}^2$ an, dann kommt durch die geforderte Proportionalität der Kraftkonstanten die Proportionalität der Abb. 2 zustande. Sie ist u. E. gut erfüllt.

Weil außerdem die überwiegende Zahl der infrarotspektroskopischen Untersuchungen Linearität zwischen den Valenzfrequenzen einfacher Oszillatoren $X - Y$ und den Sigmakonstanten erbracht hat, darf man im Falle der beiden *N*-Methylvalenzfrequenzen nur nach einer Linearität zwischen der Sigmakonstante und $(\nu_{N-C,s}^2 + \nu_{N-C,as}^2)^{1/2}$ und nicht $\nu_{N-C,s}$ oder $\nu_{N-C,as}$ alleine suchen. Wir können auf Grund der Unabhängigkeit von $\nu_{N-C,s}$ von der Sigmakonstante und auf Grund der doch relativ starken Schwankungen der Werte den Unterschied zwischen beiden Betrachtungsweisen graphisch nicht genügend augenfällig machen.

Wir haben zur Kontrolle der Richtigkeit unserer Überlegungen noch Punkte in unsere Abbildungen eingezeichnet, die aus Werten zu errechnen sind, die einmal RITSCHL¹⁰ an den Phenyl-*N*-Valenzfrequenzen von substituierten Anilinen und ferner KRUEGER¹¹ an den $\nu_{N-H,s}$ und den $\nu_{N-H,as}$ dieser und anderer Aniline gemessen haben. Das Dimethylanilinsystem zeigt denselben Grad von Erfüllung der von uns geforderten Beziehungen wie das Anilinsystem. Das ist bedeutsam, weil KRUEGER bei den Anilinen den mit wachsendem Sigmafaktor steigenden *s*-Anteil der beiden *N*-*H*-Bindungen aus den *N*-*H*-Valenzfrequenzen berechnen konnte und Proportionalität zwischen diesem *s*-Anteil und den Quadraten der Phenyl-*N*-Valenzfrequenzen gezeigt hat.

Wenn man, entsprechend den Ausführungen, eine Variation im Bindungsgrad der Phenyl-*N*-Bindung der DMA in der Art der Beziehung in Abb. 1 annehmen darf, dann muß sich auch die variable Positi-

¹⁰ F. RITSCHL, Z. Chem. **1** (1961) 285.

¹¹ P. J. KRUEGER, Canad. J. Chem. **40** (1962) 2300.

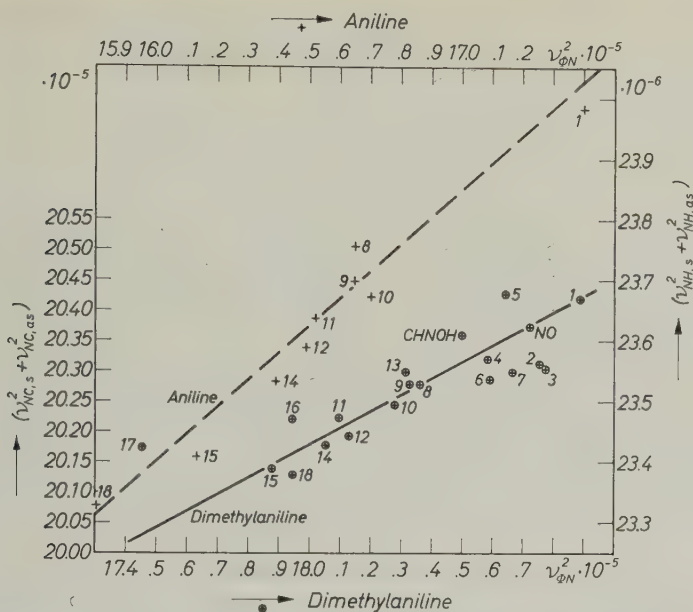


Abb. 2. Beziehungen zwischen den N-Phenyl- und den N-Methylbanden von subst. DMA (alles Präzisionsmessungen) und zwischen den Phenyl-N- und den NH-Banden von subst. Anilinen

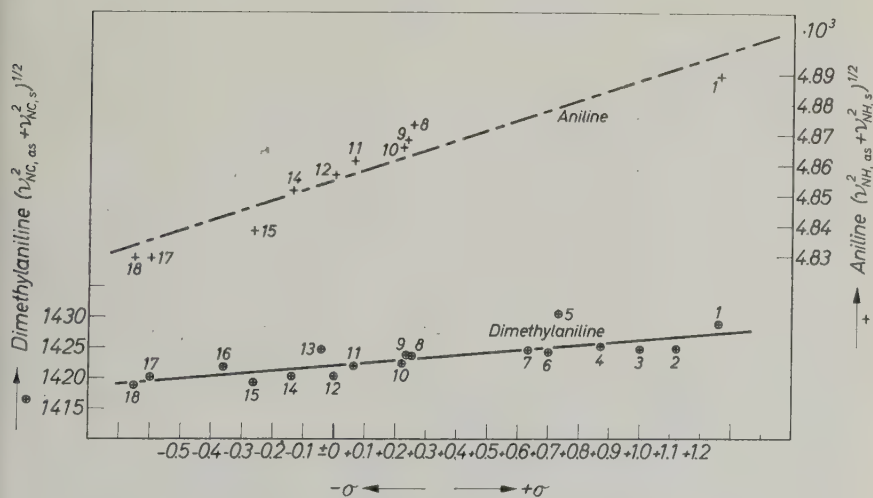
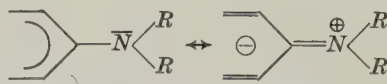


Abb. 3. N-Methylbanden von subst. DMA und N-H-Banden von subst. Anilinen als Funktionen der Sigmakonstanten

vierung des *N*-Atomes messen lassen, die bei Erhöhung des Bindungsgrades durch Substituenten mit positivem Sigmafaktor gemäß den Grenzformeln:



eintreten muß. Wie RAO und VENKATARAGHAVAN⁴ festgestellt haben beschreiben die Logarithmen der Intensitäten der Gruppenschwingungen die Abhängigkeit von den Faktoren am besten, und auch in unseren Ergebnissen (oberer Teil der Abb. 1) zeigt sich diese Funktion, und zwar mit einer positiven Steigung, ähnlich wie in anderen Systemen mit einer Donatorgruppe⁴. Die Intensitäten der beiden *N*-Methylfrequenzen dagegen sind wegen der kleinen Partialmomente in den *N*-Methylbindungen viel kleiner und lassen keine Beziehung zu den Sigmafaktoren erkennen, dazu sind ihre Schwankungen auch viel zu stark.

Zu den Sigmafaktoren sei gesagt, daß speziell für die *NMet*₂-Gruppe auch negativere Werte als $-0,6$ in der Literatur zu finden sind. Allgemein hängt der Wert des Faktors vom untersuchten System ab, die Differenzen zwischen den sich entsprechenden Werten werden von den Zusatzwechselwirkungen (Zus.Wewi.) bestimmt. PALERMITI und CURRAN¹² haben diese Zus.Wewi. für einige Systeme qualitativ durch die Exaltationen in den Molpolarisierbarkeiten beschrieben. Die von ihnen für die einzelnen Substituenten berechneten Anteile stellen z. B. die *SMet*-Gruppe, die sich bei uns in Abb. 1 nur schlecht einfügt, zwischen die *NMet*₂- und die *OMet*-Gruppe. Die Faktoren im Anilinsystem und im Phenolsystem weisen ihrerseits überwiegend positive Korrekturen gegenüber denen im Benzoessäuresystem auf, was auf eben diese Zus.Wewi. zurückzuführen ist. Es ist also ein Zusammenhang zwischen den Exaltationswerten und den Korrekturen (Absolutbeträge) der Faktoren gegeben, und man darf für alle Faktoren, die in unserer Untersuchung verwendet und die nicht auf ein Anilinsystem bezogen sind (sind in Tab. 2 mit einem ^f versehen), größere Toleranzen als für die übrigen annehmen. Da der Faktor der *NMet*₂-Gruppe bis zu $0,4$ Einheiten korrigiert wird³, ist dies die obere Grenze auch für die Korrektur des Faktors der *SMet*-Gruppe.

Für die Nitrosogruppe folgt aus unseren Messungen ein „spektroskopischer“ Faktor von etwa $+0,80$ aus der Phenyl-*N*-Frequenz. In

¹² F. M. PALERMITI und C. CURRAN, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 3733.

Übereinstimmung damit folgt aus Abb. 3 ein großer Wert. Die Literatur³ gibt $+0,123$ für ein Nichtanilinsystem an.

Geht man ferner von der Aldehyd- zur Aldoximgruppe über, so sinkt die N -Phenylfrequenz um $8,6/\text{cm}$ (Punkte 2 und „ $CHNOH$ “ in Abb. 1); die neue Frequenz entspricht einem Faktor von $+0,50$. Das Absinken des Faktors steht in Einklang mit dem Ersatz des Aldehydsauerstoffatoms durch die weniger elektronegative Gruppierung NH .

Die Phenyl- N -Valenzfrequenz im Radikal Tris-(paradimethylaminophenyl)-amminiumperchlorat² von $1372,5/\text{cm}$ ergibt eine elektronische Wirkung des aromatischen Teils des Radikals auf die drei NMe_2 -Gruppen, die etwa der einer einzigen Nitrogruppe auf die NMe_2 -Gruppe in Paranitrodimethylanilin entspricht.

Ferner kann aus unserer Wellenzahlfunktion (Abb. 1) auf die relativen Basizitäten der DMA geschlossen werden. Wie FOLKERS und RUNQUIST¹³ gezeigt haben, sind die Basizitäten auch von N -substituierten Anilinen proportional den Sigmakonstanten der Substituenten im Ring.

¹³ E. FOLKERS und O. RUNQUIST, J. org. Chemistry **29** (1964) 830.

Die Untersuchung der (CuO, PdO) -Mischkristallbildung und ihre Beteiligung an den Gleichgewichten des Systems $\text{Cu}-\text{Pd}-\text{O}$

Von

N. G. SCHMAHL und E. MINZL

Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. Juni 1965)

Es wurden Gleichgewichtsmessungen am System $\text{CuO}-\text{PdO}$ bei 900 und 1000°C ausgeführt mit dem Ziel, die Besonderheiten der Phasenverhältnisse aufzuklären, insbesondere die Mischkristallbildung zwischen CuO und PdO .

1. Als Grundlage dazu wurde das System $\text{PdO}-\text{Pd}-\text{O}_2$ isotherm und als Temperaturfunktion neu gemessen. Man erhält für $\Delta H_T^\circ = 51022 \text{ cal}$ und für $\Delta S_T^\circ = 44,50 \text{ Cl}$.

2. Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen im System $\text{Cu}-\text{Pd}-\text{O}$ werden in Abbauisothermen für zahlreiche $\text{CuO}-\text{PdO}$ -Mischungen bei 900 und 1000°C mitgeteilt. Aus den Isothermen wurden für 900 und 1000°C Phasendreiecke aufgestellt, in denen Konoden für den bivarianten Bereich (CuO, PdO) Mischkristallen im Gleichgewicht mit (Cu, Pd) -Legierungen enthalten sind. Die Phasendreiecke zeigen, daß die Auflösung des monoklinen CuO im tetragonalen PdO eine tetragonale Phase liefert, deren Bereich von $N_{\text{PdO}} = 1$ bis $N_{\text{PdO}} = 0,15$ reicht. Das Ergebnis ist röntgenographisch gesichert.

3. Die thermodynamische Auswertung liefert zunächst den Verlauf von a_{PdO} bei den Versuchstemperaturen. Die Integration nach GIBBS-DUHEM-MARGULES ergibt den Verlauf der Aktivität eines tetragonalen, im freien Zustand nicht bekannten CuO . Der Übergang auf $a_{\text{CuO}}(\text{monoklin})$ kann durchgeführt werden und liefert für den Übergang von $\text{CuO}_{(\text{monoklin})} \rightarrow \text{CuO}_{(\text{tetragonal})}$ eine $\Delta G_{1273^\circ \text{K}} = 0,43 \text{ Kcal}$. Weiterhin lassen sich alle Grundgleichgewichte berechnen, an denen tetragonales CuO beteiligt ist. Dadurch werden die gemessenen Drucke auch über die verschobenen Gleichgewichte des CuO -Zerfalls dargestellt. Für einen kleinen Bereich kann man auch Kupferaktivitäten in der Legierung angeben.

4. Messungen der Verzunderungskinetik von (Cu, Pd) -Legierungen anderer Autoren wurden mit Hilfe der Gleichgewichtsmessungen neu interpretiert.

Bei systematischen Untersuchungen¹⁻⁸ über CuO-haltige Gleichgewichtssysteme wurde auch das System CuO—PdO gemessen. Dieses Dreistoffsystem beansprucht eine Sonderstellung im Rahmen der ternären heterogenen Gasgleichgewichte. Bei früheren Arbeiten zeigte es sich, daß das monokline CuO sich in beträchtlichen Mengen in XO-Oxiden mit Kochsalzgitter zu lösen vermag. Diese Oxide waren NiO^{3,6}, MgO^{2,3,7} und CoO⁸. Die beobachteten Löslichkeiten betrugen bei 1000 °C: N_{CuO} im NiO = 0,33, N_{CuO} im MgO = 0,21 und N_{CuO} im CoO = 0,45. Dabei wurde das Kochsalzgitter des NiO und MgO beibehalten, nur die Gitterkonstante änderte sich³. Beim Palladiumoxid wäre es ebenfalls denkbar, daß CuO von PdO in mehr oder weniger großem Umfang aufgenommen werden könnte. Das Palladiumoxid hat allerdings ein tetragonales Gitter⁹. Die Vermutung einer Löslichkeit war von SCHMAHL¹¹ auf Grund von Versuchen von SCHENCK und MEIER^{10a,10b} (siehe auch ²⁴) ausgesprochen worden. Zunächst ist die Beteiligung von Palladiumoxid in reinem oder gelöstem Zustand um 1000 °C nicht zu erwarten; denn PdO erreicht den Zersetzungsdruck von 1 Atm. bereits bei 873 °C (s.u.). Die Wahrscheinlichkeit für die Beteiligung von PdO in irgendeiner Form wird dadurch weiter vermindert, daß zu erwarten ist, daß über eine Aktivitätsverminderung des Palladiummetalls durch Legierungsbildung mit Kupfer die Sauerstoffdrucke in solchen Fällen angehoben werden¹¹.

Neue Messungen am zusatzfreien Palladium-(II)-Oxid

Das System CuO—PdO liefert eine Besonderheit, welche bei anderen ternären Oxidsystemen unseres Wissens nicht untersucht ist. Hier hat man nämlich im größten Teil des interessierenden Phasendreiecks

¹ N. G. SCHMAHL und F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **332** (1964) 217.

² N. G. SCHMAHL und E. MINZL, Z. physik. Chem. Neue Folge **41** (1964) 66.

³ N. G. SCHMAHL, J. BARTHEL und G. EIKERLING, Z. anorg. allg. Chem. **332** (1964) 230.

⁴ N. G. SCHMAHL und F. MÜLLER, Arch. Eisenhüttenwes. **35** (1964) 527.

⁵ N. G. SCHMAHL und F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **332** (1964) 12.

⁶ F. MÜLLER, Dissertation, T. H. Aachen 1960.

⁷ E. MINZL, Dissertation, Universität Saarbrücken 1963.

⁸ B. STEMMLER, Dissertation, Universität Saarbrücken, demnächst.

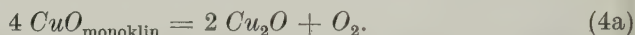
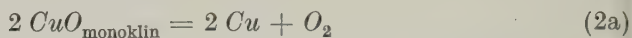
⁹ W. J. MOORE und L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1392.

^{10a} R. SCHENCK, Festschrift der Techn. Hochschule Breslau zum 25-jährigen Jubiläum 1935, S. 432.

^{10b} W. MEIER, Dissertation, Universität Münster 1935.

¹¹ N. G. SCHMAHL, Z. anorg. allg. Chem. **266** (1951) 1.

die gleichzeitige Beteiligung von zwei Grundsystemen (1) und (2). Weiterhin spielen die Grundsysteme (3) und (4) eine Rolle.



Für eine Auswertung der im System $\text{Cu}-\text{Pd}-\text{O}$ vorzunehmenden Messungen erwies sich auch eine nochmalige Messung des PdO -Zerfalls nach (1a) als notwendig. Frühere Messungen hierzu liegen von L. WÖHLER¹² sowie von SCHENCK und KURZEN¹³ vor. Bei dieser Gelegenheit sollte auch geklärt werden, ob die von SCHENCK und KURZEN bei einem isothermen Abbau auf der PdO -reichen Seite gefundene Löslichkeit tatsächlich existiert. Das Ergebnis der neuen Messungen zeigt Abb. 1. Das Bild läßt erkennen, daß der volle Sauerstoffgehalt des PdO erreicht wird und der senkrechte Druckabfall beim vollen Sauerstoffgehalt über eine scharfe Ecke in die Univarianzhorizontale von 146 Torr bei 795°C übergeht. Damit ist gezeigt, daß eine Palladiummetalllöslichkeit im Palladiumoxid nicht vorliegt (im Rahmen der Meßgenauigkeit).

Dieses Ergebnis wird allerdings nur erzielt, wenn das eingesetzte PdO vor Versuchsbeginn 1 bis 2 Tage einem Sauerstoffdruck ausgesetzt wird, welcher etwa 100 Torr oberhalb der Horizontalen liegt. Auf diese Weise werden die Gitterbaufehler ausgeheilt. Am Ende der Univarianzhorizontalen leitet abermals eine scharfe Ecke zum senkrechten Abfall über.

Dieser Abfall findet im dargestellten Versuch bei nicht unbeträchtlichen „scheinbaren“ Sauerstoffgehalten des Bodenkörpers statt. Sowohl bei diesem als auch bei anderen noch zu beschreibenden Versuchen besteht zwischen der Rückwaage des Bodenkörpers und der entzogenen Sauerstoffmenge ein beträchtlicher Unterschied. Der Gewichtsverlust beim Versuch No. 1 (6 Millimole PdO) beträgt gemäß Rückwaage 107,9 Milligramm; der theoretische Verlust (Sauerstoffgehalt vom PdO) wäre 96,0 mg O; der Verlust nach der Gasrechnung 80,35 mg. Der unerklärte Verlust beträgt somit 27,5 mg. Nach Versuchsende zeigte sich eine starke Verschmutzung des Quecksilbermanometers (Amalgambildung) sowie eine starke Rohrverschmutzung. Der Palladiumdampfdruck¹⁴ beträgt

¹² L. WÖHLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **12** (1906) 781.

¹³ R. SCHENCK und F. KURZEN, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934) 97.

¹⁴ R. F. HAMPSON und R. F. WALKER, J. Res. nat. Bur. Standards **66** (1962)

bei 800°C $3 \cdot 10^{-9}$ Torr. [Die Autoren von¹⁸ befassen sich ebenfalls mit dem Pd-Dampfdruck.] Die PdO-Verdampfung wurde von^{15,16,18} untersucht. Danach erscheint eine PdO-Verdampfung in diesem Temperaturbereich nicht als unwahrscheinlich. Der gelbe Beschlag an den kalten Stellen des Glases, an welches das Pythagorasrohr angeschmolzen ist, läßt sich wohl dadurch erklären. Die verdampfte Menge war in anderen Versuchen mit größeren Einsätzen relativ geringer. Das gleiche ergibt sich aus dem späteren Druckabfall bei SCHENCK und KURZEN¹³. Die Versuche No. 1 und 2 hatten eine Laufzeit von mehr als 2 Monaten.

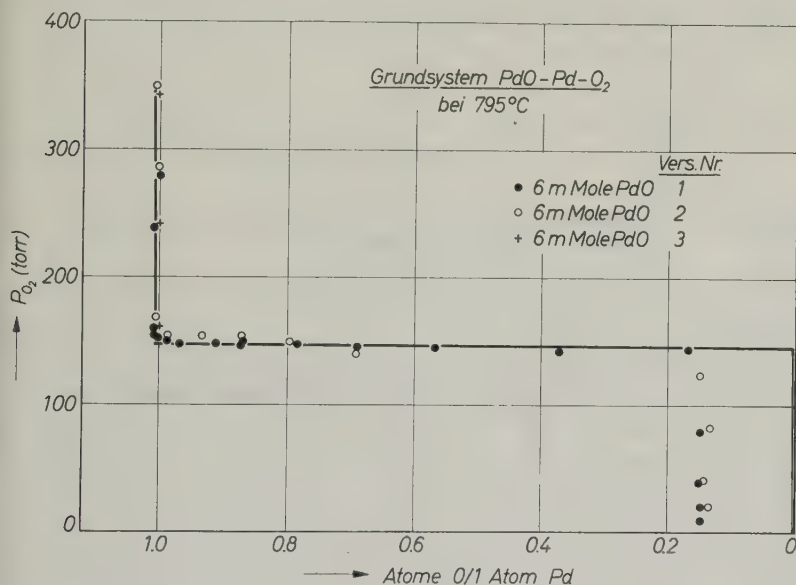


Abb. 1. Abbauisothermen des Grundsystems PdO-Pd-O₂ bei 795°C

Der Steilabfall in Abb. 1 (Versuch Nr. 1 und 2) läßt eine Sauerstofflöslichkeit im Palladium vermuten (vgl. hierzu¹⁵). Durch die festgestellte PdO-Verdampfung kann nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, daß eine Sauerstofflöslichkeit im PdO besteht. Erste Angaben über die Sauerstofflöslichkeit in Palladiumblechen wurden von RAUB und PLATE¹⁷ gemacht. Für 1200°C wird eine Sauerstoffaufnahme von $0,63 \text{ At}\% \text{ O/1 Pd}$ angegeben. Es werden noch weitere interessante Aussagen gemacht. Erfahrungsgemäß (vgl.²³) werden an Metallpulvern, auch wenn sie gesintert sind, scheinbare Werte der Sauerstofflöslichkeit

¹⁵ C. A. KRIER und R. I. JAFFEE, J. Less-common Metals **5** (1963) 411.

¹⁶ J. H. NORMAN, H. G. STALEY und W. E. BELL, J. phys. Chem. **68** (1964) 662.

¹⁷ E. RAUB und W. PLATE, Z. Metallkunde **48** (1957) 529.

¹⁸ C. B. ALCOCK und G. W. HOOPER, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **254** (1960) 551.

gefunden, die wesentlich höher liegen als die tatsächlichen Löslichkeiten. Für die Versuchstemperatur von 750°C hat man mit einem Wert der vorgetäuschten Sauerstofflöslichkeit zu rechnen, der bei etwa 5 At% Sauerstoff liegt.

Die Temperaturabhängigkeit des PdO -Zersetzungsdruckes wurde hauptsächlich im Versuch No. 1 ausgeführt. Abb. 2 zeigt in der Darstellung $\log p_{\text{O}_2} (\text{atm})$ gegen $\frac{1}{T}$ das Ergebnis der neuen Messungen

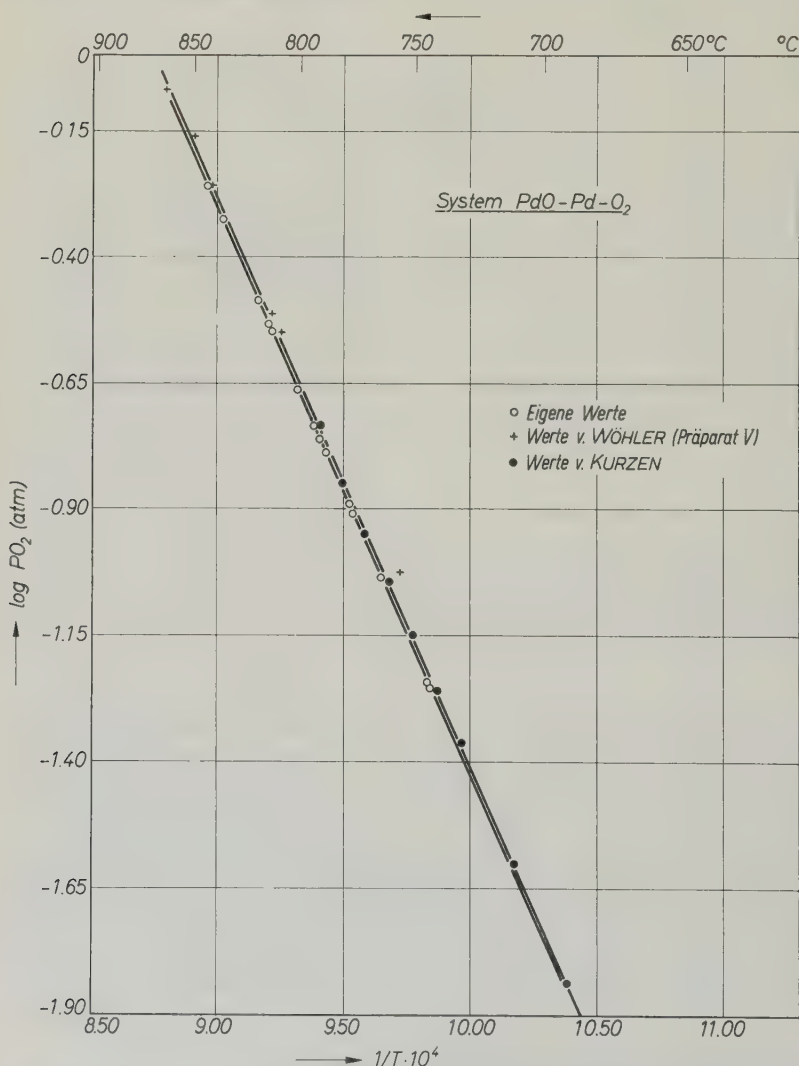


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des PdO -Zerfalls nach neuen Messungen und nach Werten von WÖHLER und SCHENCK und KURZEN

zusammen mit Meßwerten von L. WÖHLER¹² (Präparat V), sowie Werte von SCHENCK und KURZEN¹³. Die neuen Werte zeigen eine geringfügige Parallelverschiebung gegenüber den älteren. Sie bedeutet eine Differenz in der Temperaturmessung zwischen 1 und 2°C. Die Gerade läßt sich darstellen durch:

$$\log p_{O_2}(\text{Atm}) = -11152/T + 9,726. \quad (1b)$$

Daraus ergibt sich für den Umsatz gemäß (1a): $\Delta H_T^\circ = 51022 \text{ cal}$ und $\Delta S_T^\circ = 44,50 \text{ Cl}$. (Die Auswertung einer Geraden, welche die Werte nach 12 und 13 gemeinsam wiedergibt, liefert $\Delta H_T^\circ = 51212 \text{ cal}$ und $\Delta S_T^\circ = 44,74 \text{ Cl}$.)

Auf die Gleichgewichte (2a), (3a) und (4a) ist bei der Auswertung der Versuchsergebnisse näher einzugehen.

Gleichgewichtsmessungen an Mischungen aus CuO und PdO bei 900 und 1000°C

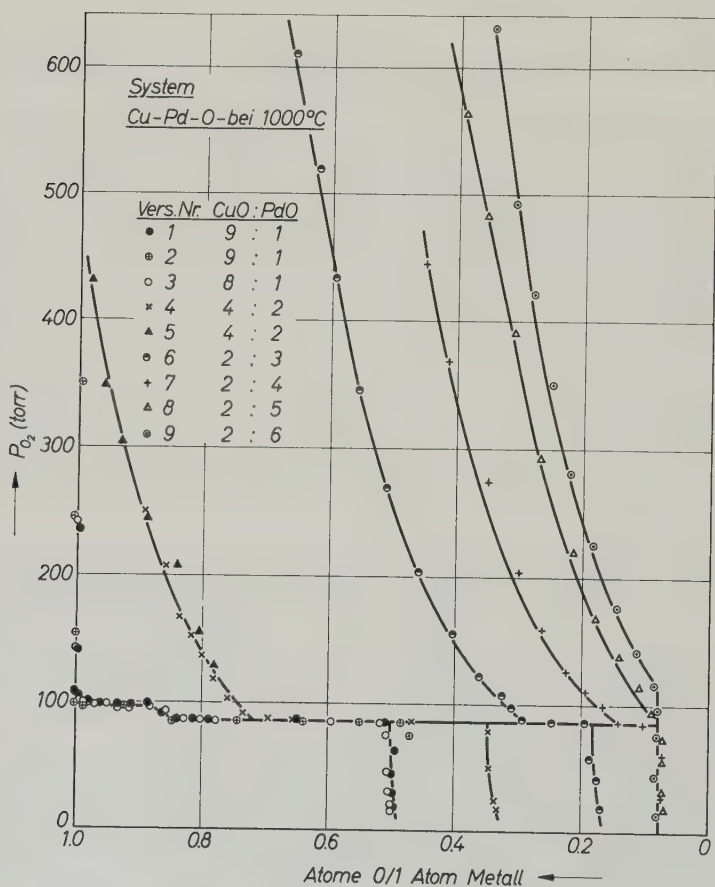
Die Wahl der Meßtemperatur geschah nach folgenden Gesichtspunkten. Bei 1000°C liegt der Univarianzdruck des Grundsystems (4a) bei 96 Torr¹. Damit sollte es möglich sein, Kurvenstücke oberhalb und unterhalb dieses univarianten Grunddruckes zu erfassen. Demgegenüber beträgt der univariante Grunddruck (4a) bei 900°C 12,66 Torr, wodurch Messungen unterhalb der Horizontalen entfallen. Bei 1000°C erhält man metallische Phasen, die kupferreicher sind als die bei 900°C, während wiederum die PdO-Gehalte bei 900°C wesentlich höher liegen als bei 1000°C. Anders ausgedrückt bei 900°C werden Konzentrationsbereiche des PdO erfaßt, die bei 1000°C unter den erreichten Sauerstoffdrücken nicht zugänglich sind. Die Versuchstechnik bediente sich des isothermen Abbaues, der bereits bei¹⁻⁸ angewandt wurde.

Das verwendete PdO war ein Produkt der Fa. Heraeus, Hanau, das vor Versuchsbeginn bei etwa 650°C bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde. Auch das CuO (Merck p.A.) bedarf einer sorgfältigen Glühung im Sauerstoffstrom bei etwa 800°C bis zur Gewichtskonstanz. Folgende Mischungen (siehe Tabelle, S. 148) wurden durch innigstes Verreiben in der Achatschale hergestellt.

Die angegebenen Zahlen kennzeichnen die eingesetzten Mengen an Oxiden in Millimolen. Die Ergebnisse der isothermen Abbauten sind in Abb.3 und 4 dargestellt. Darin ist der Sauerstoffdruck als Funktion des Sauerstoffgehaltes in Atomen Sauerstoff pro 1 Atom Metall [$n_0/n_{Me} = n_0/(n_{Cu} + n_{Pd})$] dargestellt. Dies hat den Vorteil, daß

Tabelle

900°C Vers. Nr.	CuO: PdO (Millimole)	1000°C Vers. Nr.	CuO: PdO (Millimole)
1	3 : 3	1	9 : 1
2	2 : 4	2	9 : 1
3	1 : 3	3	8 : 1
4	1 : 3,5	4	4 : 2
5	1 : 5,666	5	4 : 2
		6	2 : 3
		7	2 : 4
		8	2 : 5
		9	2 : 6



beim Erreichen des Wertes 1,00 zu sehen ist, daß CuO und PdO mit ihrem vollen Sauerstoffgehalt vorliegen, während der Wert 0,00 angibt, daß sowohl PdO als auch alle Cu-Oxide restlos zersetzt sind. Abb.3 zeigt, daß bei den 1000°C-Versuchen (No. 1 bis 3) die eingesetzten Oxide bei Versuchsbeginn ihren vollen und bei Nr. 5 nahezu den vollen Sauerstoffgehalt besitzen. Mit zunehmendem PdO-Gehalt

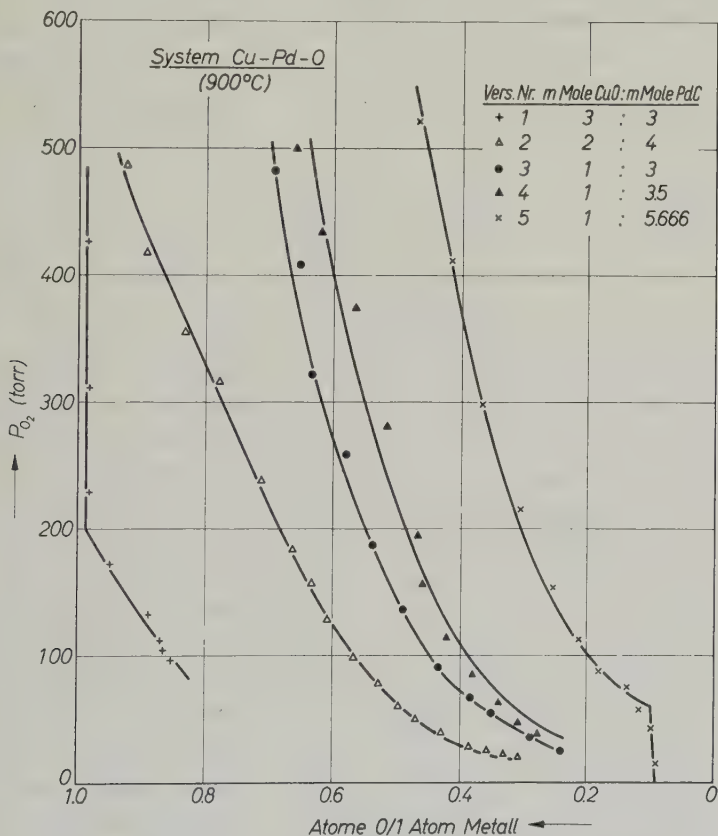


Abb. 4. Abbauiisothermen von Mischungen aus CuO und PdO bei 900°C

der Mischungen steigen die Sauerstoffdrucke so stark an, daß bereits bei den ersten Meßpunkten eine Zersetzung stattgefunden hat. Damit ist erwiesen, daß sogar bei 1000°C, wo der Univarianzdruck des PdO nach (1a) 7021 Torr beträgt, erhebliche Mengen an PdO durch die Anwesenheit des CuO stabilisiert werden. Daraus ergibt sich, daß alle Rechenansätze, welche die Gesamtheit des anwesenden Palladiums als Metall in Rechnung setzen, zu falschen Ergebnissen führen müssen.

Bei der Betrachtung von Abb. 4 erkennt man, daß bei 900°C , wo der Univerianzdruck des PdO — Pd -Gleichgewichtes 1258 Torr beträgt, eine wesentlich weitgehendere Stabilisierung des PdO eingetreten ist, als bei 1000°C . Würde man zu einer Versuchstemperatur übergehen, bei der der Zersetzungsdruck nach (1a) 1 Atm. beträgt (873°C), dann müßten alle CuO — PdO -Mischungen bis zum reinen PdO der Messung zugänglich werden (Abb. 9). Dementsprechend sind für die noch zu besprechenden Röntgenuntersuchungen¹⁹ alle Mischungen bei 750°C und $p_{\text{O}_2} = 1$ Atm. hergestellt worden. Die Kurven der 1000°C -Versuche enthalten mehr oder weniger lange horizontale Stücke bei $p_{\text{O}_2} = 86,5$ Torr, die, wie weiter zu zeigen ist, der Koexistenz von praktisch reinem Cu_2O , einem ausgezeichneten Mischkristall (CuO , PdO) und einer ausgezeichneten Legierung (Cu , Pd) zuzuordnen sind. An den über 95 Torr liegenden Kurvenstücken sind (CuO , PdO)-Mischkristalle sowie (Cu , Pd)-Legierungen beteiligt, die beide in ihrer Konzentration sich von Meßpunkt zu Meßpunkt ändern. Die Kurvenpunkte zwischen 86,5 und 0 Torr p_{O_2} entsprechen dem Gleichgewicht von weitgehend reinem Cu_2O mit Legierungen wechselnder Zusammensetzung. Bei den Versuch No. 1 bis 3 existiert noch eine Horizontale mit $p_{\text{O}_2} = 95$ Torr sowie ein kurzer Übergangsteil von 95 auf 86,5 Torr. Der Druck von 95 Torr ist der praktisch unveränderte Grunddruck nach (4a). Eine Meßreihe wurde im allgemeinen abgebrochen, wenn ein Druck zwischen 10 und 20 Torr erreicht war, da von hier ab die Druckablesung ungenau und die entziehbaren Sauerstoffmengen zu klein werden. Bei den Versuchen 1 bis 7 ist zu erwarten, daß bei Versuchsabbruch neben den entstehenden (Cu , Pd)-Legierungen abnehmende Cu_2O -Gehalte im Bodenkörper verbleiben. Andererseits muß man annehmen, daß die Versuche Nr. 8 und 9 an der Stelle 0,09 $n_{\text{O}}/n_{\text{Me}}$ mit einem vertikalen Abfall enden würden. Beide Versuche gehen jedoch an der Stelle 0,09 bzw. 0,10 zu Ende. Dieser vorzeitige Abfall hat zwei Ursachen. Einmal gibt es wie oben dargelegt, eine echte Sauerstofflöslichkeit im Palladium, zum anderen zeigen die Rückwaagen nach Versuchsende ein wechselndes Gewichtsdefizit, das mit steigendem Palladiumgehalt der Mischungen und mit abnehmender Zahl der eingesetzten Millimole PdO und steigender Versuchsdauer zunimmt. Dieses Defizit rührt hauptsächlich von der PdO -Verdampfung her. Man kann dies in Form von Beschlägen an den kalten Teilen der Versuchsrohre beobachten. Diese Beschläge wurden mit

¹⁹ G. F. EIKERLING, Dissertation, Universität Saarbrücken, demnächst [N. G. SCHMAHL und G. F. EIKERLING unveröffentlicht].

Salzsäure nach Versuchsende aus verschiedenen Versuchsrohren herausgelöst, gesammelt und spektrophotometrisch untersucht, wobei Palladium und Kupfer als Hauptbestandteile neben Spuren anderer Elemente gefunden wurden*.

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse, die im folgenden zu besprechen ist, hat sich gezeigt, daß die Fehler, die durch Verdampfungsverluste und Sauerstofflöslichkeit hervorgerufen werden, mit kürzerer Versuchsdauer (1. Kurvenhälfte) noch unberücksichtigt bleiben können. Den Versuchspunkten mit kürzerer Versuchsdauer (die ersten Meßpunkte eines Versuches) wurde bei der Auswertung für die Aufstellung der Phasendreiecke erhöhtes Gewicht beigemessen. Die Dauer eines Versuches mit etwa 15 Meßpunkten beträgt bei 900 und 1000 °C, je nach PdO-Gehalt, zwischen 2 und 3 Monaten. Bei den Versuchen von 900 °C ist noch zu erwähnen, daß wegen der tiefen Lage des Grundgleichgewichts (12,66 Torr) nur oberhalb des univarianten Bereiches gemessen werden konnte.

Für die Auswertung der Versuchsergebnisse ist zunächst die Klärung der Phasenverhältnisse erforderlich. Bei den überwiegend bivarianten Gleichgewichten, an welchen mit dem Sauerstoffdruck gleitende Konzentrationen in den oxidischen Mischkristallen und in den Legierungen beteiligt sind, läßt sich die Auswertung mit der Konodenmethode ausführen^{20,21,22}. Sie ermöglicht es, die Zuordnung zwischen herrschendem Sauerstoffdruck und der Zusammensetzung eines oxidischen und metallischen Mischkristalls anzugeben. Das ist in viereckigen Phasenfeldern von entscheidender Bedeutung. Erst dadurch wird es möglich, Berechnungen thermodynamischer Größen innerhalb von 2 Mischreihen mit Hilfe von Verschiebungsansätzen durchzuführen^{23,11}. Die Übertragung der Ergebnisse der Abbauprobe in die Phasendreiecke für 1000 und 900 °C ist in den Abb. 5 und 6 erfolgt [jeder Versuch ist durch eine gestrichelte „Lauflinie“ mit seinem Mischungsverhältnis N_{Pd}/N_{Cu} im Phasendreieck gekennzeichnet]. Aus Abb. 5 sieht man, daß es ein univariantes Phasengebiet

* Herrn Professor SCHUHKNECHT, Saarbergwerke A.G., danken wir für die Ausführung der Bestimmungen.

²⁰ N. G. SCHMAHL und G. MEYER, Metall **13** (1959) 1114.

²¹ N. G. SCHMAHL, B. FRISCH und E. HARGARTER, Z. anorg. allg. Chem **305** (1960) 40.

²² N. G. SCHMAHL, B. FRISCH und G. STOCK, Arch. Eisenhüttenwes. **32** (1961) 297.

²³ N. G. SCHMAHL, Angew. Chem. **65** (1953) 447.

²⁴ R. SCHENCK, Angew. Chem. **49** (1936) 651.

mit 86,5 Torr gibt, welches durch die Beteiligung von praktisch reinem Cu_2O , einem (CuO, PdO) -Mischkristall mit $N_{\text{PdO}} = 0,175$ und der Legierung mit $N_{\text{Pd}} = 0,715$ bestimmt wird. Die Phase mit $N_{\text{PdO}} = 0,175$ stellt eine ausgezeichnete Zusammensetzung innerhalb des Mischkristallfeldes von $N_{\text{PdO}} = 0,155$ bis $N_{\text{PdO}} = 1,00$ dar. Auch die Legierung mit $N_{\text{Pd}} = 0,715$ ist eine ausgezeichnete Legierung der lückenlosen Mischreihe $\text{Cu}-\text{Pd}$.

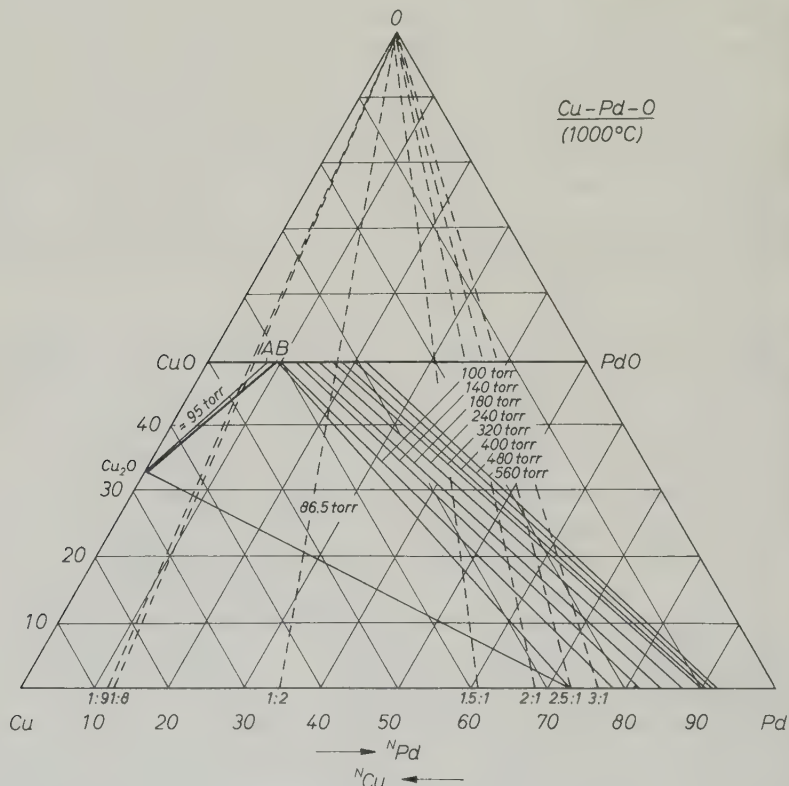


Abb. 5. Phasendreieck $\text{Cu}-\text{Pd}-\text{O}$ bei 1000°C

Der Univariandruck bei 1000°C beträgt 86,5 Torr. Das zusatzfreie Grundsystem (4a) weist jedoch einen Druck von 96 Torr auf. Das zeigt, daß es zwischen der Phase mit $N_{\text{PdO}} = 0,175$ und $N_{\text{PdO}} = 0$ noch Besonderheiten geben muß. Diese Klärung erfolgte durch die Versuche Nr. 1 und 2 sowie 3 in Abb. 3. In Abb. 5 führen sie zu den Lauflinien 1:9 und 1:8. Die Versuche zeigen, wie weit ein praktisch unveränderter Druck von 96 Torr im Phasendreieck anzusetzen ist.

Weiterhin beweisen sie, daß zwischen der 95 bzw. 86,5 Torr-Horizontalen ein kleines Übergangsgebiet existiert. Dieses (A, B, Cu_2O) in Abb. 5 ist auch aus grundsätzlichen Erwägungen zu fordern. Es erweitert das Mischkristallgebiet, das von $N_{\text{PdO}} = 1$ bis $N_{\text{PdO}} = 0,175$ reichte, bis $N_{\text{PdO}} = 0,155$. Um festzustellen, wie weit sich der Mischkristallbereich (CuO, PdO) zur PdO-Seite erfassen ließe, sind die Versuche bei 900°C vorzugsweise ausgeführt worden. Man konnte Kono-

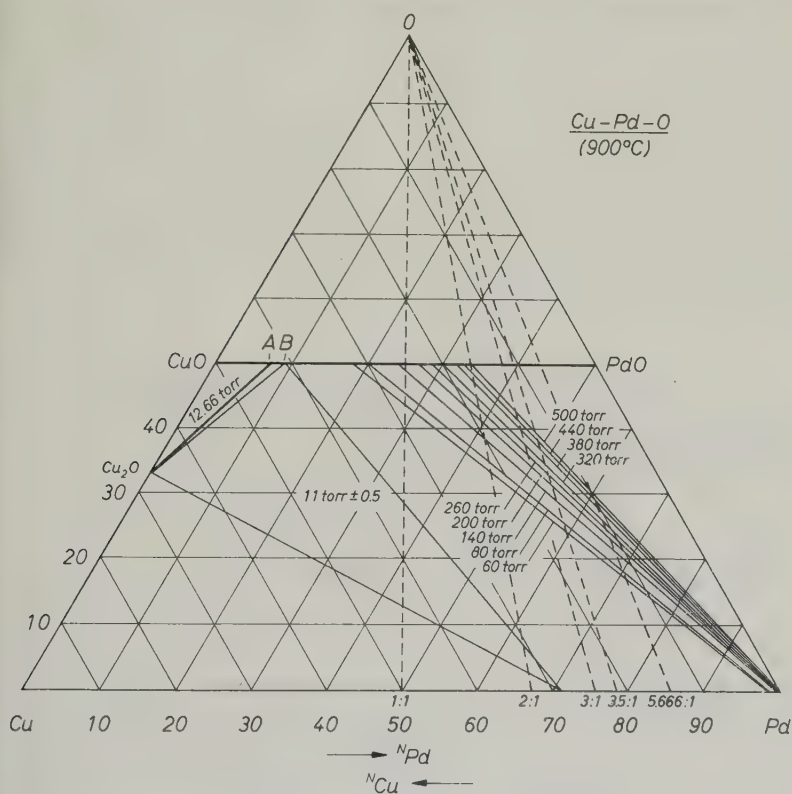


Abb. 6. Phasendreieck Cu-Pd-O bei 900°C

den im Druckbereich von 60 bis 500 Torr bei 900°C beobachten. Somit wurde der Mischkristallbereich von $N_{\text{PdO}} = 0,35$ bis $N_{\text{PdO}} = 0,675$ zugänglich. Die Temperatur von 900°C läßt nach (4a) einen CuO-Grunddruck von 12,66 Torr und einen Univarianzdruck des Univarianzbereiches von etwa 11 Torr erwarten. Die eingezeichneten Dreiecke mit 12,66 und 11 Torr, die Punkte A, B und die ausgezeichnete Legierung sind wegen der besseren Übersicht nach den Ergebnissen

bei 1000°C eingetragen worden. Bei den angegebenen Konoden liegen die (Cu, Pd) Legierungen, die mit dem oxidischen Mischkristallen im Gleichgewicht stehen, ganz in der Nähe des reinen Palladiums ($0,985 < N_{Pd} < 1$). Das Konodenfeld bei 1000°C wird durch die Konoden bei 900°C in guter Weise ergänzt.

Vor der weiteren Diskussion des Phasendreiecks hat man auf die Natur der zwischen PdO und CuO auftretenden Mischkristalle einzugehen. Die Gleichgewichtsmessungen zeigen, daß das tetragonale PdO in der Lage ist, die beobachteten großen Mengen an CuO unter Beibehaltung des PdO -Gitters aufzunehmen. Es war notwendig, diesen Sachverhalt röntgenographisch zu klären. Dabei¹⁹ stellte man an Präparaten, die bei 750°C und $p_{O_2} = 1$ Atm hergestellt und scharf abgeschreckt wurden, fest, daß das tetragonale Gitter des PdO unter Veränderung der Gitterkonstanten bis $N_{PdO} = 0,15$ erhalten bleibt. Eine Löslichkeit von PdO im monoklinen CuO wurde nicht festgestellt. Diese röntgenographischen Ergebnisse bestätigen sehr gut die Gleichgewichtsmessungen.

Thermodynamische Auswertung der Ergebnisse

Zur weiteren Auswertung der vorgenommenen Messungen wird die Dissoziationskonstante

$$D_{PdO} = (a_{Pd}^2/a_{PdO}^2) \cdot p_{O_2} \quad (1b)$$

als Verschiebungsansatz (1c) geschrieben

$$p_{O_2} \text{ (verschoben)} = p_{O_2} \text{ (Grund)} \cdot a_{PdO}^2/a_{Pd}^2 \quad (1c)$$

Die Druckmessungen des reinen PdO -Systems (1a) und der für eine bestimmte Konode gemessene Druck liefern den Quotienten a_{PdO}^2/a_{Pd}^2 . Die Konoden bei 900°C in Abb. 6 gestatten es, Paare von Molenbrüchen N_{PdO} und N_{Pd} zu ermitteln. Die Werte für N_{Pd} bei 900°C liegen so nahe bei $N_{Pd} = 1$, daß der Wert a_{PdO}/a_{Pd} in guter Näherung gleich a_{PdO} gesetzt werden kann.

Da die N_{Pd} -Werte sehr nahe bei 1 liegen, muß $a_{Pd} = N_{Pd}$ sein, so daß $(a_{PdO}/a_{Pd}) \cdot N_{Pd}$ genaue Werte der PdO -Aktivität liefert (Abb. 7). Sie unterscheiden sich kaum von dem Näherungswert. Für die Auswertung der PdO -Aktivitäten bei 1000°C ist die Berücksichtigung der Pd -Molenbrüche erforderlich. Für die hohen Palladiumkonzentrationen ist $f_{Pd} = 1$ angesetzt (vgl. Abb. 8 und 5). Abb. 7 zeigt, daß die Werte bei 900 und 1000°C einen geschlossenen Kurvenzug liefern.

Die Aktivitätskurve geht bei $N_{PdO} = 0,155$ in eine Horizontale über, welche der Mischungslücke $N_{PdO} = 0,155$ bis $N_{PdO} \cong 0$ entspricht. Der Abfall von der Aktivität 0,075 auf 0 erfolgt an der Stelle des praktisch reinen CuO. Wegen dieser Mischungslücke würde die Ermittlung der CuO-Aktivität nach DUHEM-MARGULES normalerweise Schwierigkeiten bereiten. Wegen der geringen Breite der Mischungslücke ist es jedoch

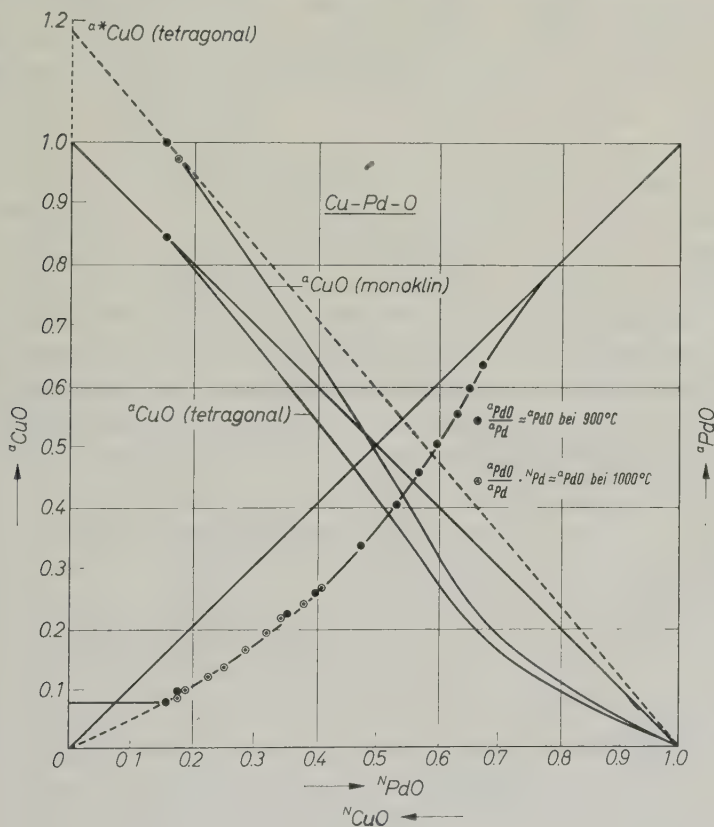


Abb. 7. Aktivitäten in (CuO, PdO)-Mischkristallen

möglich, die Aktivitätskurve über die Mischungslücke hinweg zu extrapolieren. Führt man die Integration aus, so erhält man als Ergebnis den Kurvenzug, der in Abb. 7 mit a_{CuO} tetragonal bezeichnet ist. Das ergibt sich daraus, daß CuO nicht mehr in seiner monoklinen Form Lösungspartner des PdO ist, sondern in einer tetragonalen Form. Die neue Kurve wird, wie es dem Rechnungsverfahren entspricht, auch für den Bereich der Mischungslücke eine nicht vor-

handene Mischbarkeit ergeben. Demgemäß hat man auf der neuen Aktivitätskurve den Punkt, der die Begrenzung der Mischungslücke angibt, einzutragen und durch ihn eine Horizontale bis zu $N_{PdO} = 0$ zu ziehen. Die Horizontale liefert den Wert $a_{CuO} = 0,845$. Dieser Wert, der die Koexistenz von praktisch reinem CuO_{monoklin} mit dem tetragonalen Mischkristall der angegebenen Zusammensetzung beschreibt, gibt an, daß reines monoklines CuO die Aktivität 0,854 besitzt, wenn man den Bezugszustand $CuO_{\text{tetr., rein}} = 1$ zugrunde legt. Der an dieser Stelle geltende Bezugszustand ist aber nicht $CuO_{\text{tetragonal}}$, sondern CuO_{monoklin} . Zur Umrechnung auf diesen Zustand muß man die Werte von $a_{CuO \text{ tetrag.}}$ mit $1/0,845 = 1,183$ multiplizieren. Daraus ergibt sich eine neue Aktivitätskurve $a_{CuO \text{ monoklin}}$. Da praktisch reines monoklines CuO mit dem Mischkristall an der Grenze der Mischungslücke im Gleichgewicht ist, muß die neue Kurve einen Punkt enthalten, bei dem die Konzentration des Mischkristalles die Aktivität 1 besitzt. Auf dieser neuen Aktivitätskurve muß auch der (CuO, PdO) -Mischkristall als ausgezeichneter Mischkristall liegen, dessen Zusammensetzung an dem beherrschenden univarianten Phasenteildreieck in Abb. 5 und 6 teilnimmt. Er liegt bei $N_{PdO} = 0,175$ und $a_{CuO \text{ monoklin}} = 0,974$. Aus der Feststellung, daß bei $1000^\circ C$

$$a_{CuO \text{ tetragonal}} = a_{CuO \text{ tetragonal}}^* \cdot a_{CuO \text{ monoklin}} \quad (5)$$

ist, läßt sich die Umrechnungsgröße:

$$a_{CuO \text{ tetragonal}}^* = p_{CuO \text{ tetr., rein}}/p_{CuO \text{ monokl. rein}} = p_{CuO \text{ tetr.}}/p_{CuO \text{ monokl.}} \quad (6)$$

mit $a_{CuO \text{ tetr.}}^* = 1,183$ für die Temperatur von $1000^\circ C$ definieren. Sie entspricht über:

$$\Delta G_{\text{Umwandlung}} = R \cdot T \ln a_{CuO}^* \quad (7b)$$

für den Vorgang:

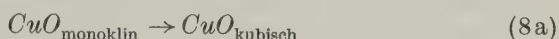


einem Wert für

$$\Delta G_{\text{Umwandlung} 1273^\circ K} = 0,43 \text{ kcal.} \quad (7c)$$

Dieser extrapolierte, in der Natur bisher nicht bekannte Zustand eines reinen tetragonalen Kupfer-(II)-Oxids kann außer seiner thermodynamischen Kennzeichnung auch röntgenographisch durch Extrapolation der Gitterkonstanten c und a gekennzeichnet werden. Man erhält so für das reine tetragonale CuO für $a = 2,90$ und für $c = 5,7^{19}$.

Hier hat man wohl zum erstenmal den Fall, daß der Übergang einer Modifikation eines Stoffes in eine andere, die im reinen Zustand nicht bekannt ist, sowohl durch die freie Umwandlungsenthalpie als auch durch die zugehörigen Gitterkonstanten beschrieben werden kann. An dieser Stelle sei bereits erwähnt, daß für die Auflösung des monoklinen CuO in NiO und MgO, welche ein einfach kubisches Gitter besitzen, die Extrapolation auf ein reines CuO mit Steinsalzgitter mit der Gitterkonstanten $a = 4,24$ möglich gewesen ist³. Über den Zugang zur freien Bildungsenthalpie dieses Überganges soll in Kürze berichtet werden. Man hat für den Vorgang

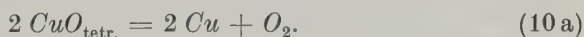


ein

$$\Delta G_{1273^\circ \text{K}} = 2,3 \text{ kcal.} \quad (8b)$$

Ermittlung der Metallaktivitäten im System Cu—Pd

Nachdem die Fragen der PdO- bzw. CuO-Aktivitäten in den oxidischen Mischphasen geklärt sind, sollen jetzt die Verhältnisse in den metallischen Mischkristallen behandelt werden. Der Weg dazu führt auf einige neue Probleme. Das Phasenfeld der tetragonalen XO-Mischkristalle in Gleichgewicht mit den metallischen Phasen ist bisher mit dem Grundgleichgewicht (1a) über das PdO—Pd-Gleichgewicht behandelt worden. Betrachtet man dasselbe Phasengebiet über den CuO-Zerfall, dann sieht man, daß hier folgendes Gleichgewicht zugrunde liegt:



Dieses Gleichgewicht leitet sich vom Grundgleichgewicht (2a) mit monoklinem CuO ab, wobei der Bezugzustand des CuO wechselt. Aber bereits (2a) stellt ein in der Natur im reinen Zustand nicht unmittelbar meßbares Gleichgewicht dar. Es wird, wie von SCHMAHL¹¹ dargelegt, in Legierungssystemen im Gleichgewicht mit einem Oxid beobachtet, wenn bei der Auftragung $P_{\text{O}_2} = f(N_{\text{Cu}})$ ein System mit einem kleineren Verschiebungsexponenten bei einem höheren metastabilen Grunddruck eine Überschneidung des Druckverlaufes mit der Druckkurve eines tiefer liegenden stabilen Grundsystems mit einem höheren Exponenten stattfindet. Von da an wird das metastabile zum stabilen System. Der Zugang zum metastabilen Gleichgewicht (2a) erfolgt durch Rechnung über die Grundgleichgewichte (3a) und (4a).

Der Übergang von dem monoklinen System (2a) zum tetragonalen (10a) vollzieht sich mit Hilfe von $a_{CuO\text{ tetr.}}^*$.

$$2 CuO_{\text{tetr.}} = 2 Cu + O_2 \quad (10a)$$

$$D_{CuO\text{ monokl.}} = a_{Cu}^2 \cdot p_{O_2} / a_{CuO\text{ monokl.}}^2 = a_{Cu}^2 \cdot p_{O_2} / (a_{CuO\text{ tetr.}})^2 \cdot (a_{CuO\text{ tetr.}}^*)^2$$

und deshalb gilt:

$$\begin{aligned} p_{O_2\text{ Grund, tetr.}} &= D_{CuO\text{ monokl.}} \cdot (a_{CuO\text{ tetr.}}^*)^2 = p_{O_2\text{ Grund monokl.}} \cdot (a_{CuO\text{ tetr.}}^*)^2 \\ &= a_{Cu}^2 \cdot p_{O_2\text{ versch.}} / a_{CuO\text{ tetr.}}^2 \end{aligned} \quad (2b, 10b)$$

Zur Auswertung dieser Gleichungen braucht man die Kenntnis von D_{CuO} nach (2b). Der Zugang zu (2b) führt über den Cu_2O -Zerfall nach (3a) und dem CuO -Zerfall nach (4a). Der Cu_2O -Zerfall nach (3a) wird von WAGNER²⁵ (Meßwerte von Zelle VII) für 1000 °C mit $p_{O_2} = 4,377 \times 10^{-4}$ Torr und für 900 °C mit $2,540 \cdot 10^{-5}$ Torr angenommen. (Vgl. hierzu auch ASSAYAG²⁶.)

Für den CuO -Zerfall wird nach (4a) und nach¹ angesetzt:

$$\log p_{O_2\text{ (Atm)}} = -13157,89/T + 9,439. \quad (4d)$$

$D_{CuO\text{ monokl.}}$ ergibt sich danach zu

$$D_{CuO/Cu}^2 = D_{CuO/Cu_2O} \cdot D_{Cu_2O/Cu} = a_{Cu_2O}^2 \cdot p_{O_2} / (a_{CuO}^4 \cdot (a_{Cu}^4 \cdot p_{O_2} / a_{Cu_2O}^2)) \quad (11)$$

$$P_{O_2\text{ Grund CuO/Cu}} = \sqrt{p_{O_2\text{ Grund CuO/Cu}_2O} \cdot p_{O_2\text{ Grund Cu}_2O/Cu}} \quad (11a)$$

Man erhält unter Benutzung von 96 Torr bei 1000 °C und 12,66 Torr bei 900 °C für (4a) und den Werten von WAGNER²⁵ die Grunddrucke nach (2a) mit $2,053 \cdot 10^{-1}$ Torr für 1000 °C und $1,793 \cdot 10^{-2}$ Torr für 900 °C. Für das entsprechende tetragonale Grundsystem (10a) erhält man bei 1000 °C $2,87 \cdot 10^{-1}$ Torr bzw. für 900 °C $2,511 \cdot 10^{-2}$ Torr nach (10c). Mit Hilfe des Verschiebungsansatzes (2b,10b), deren Molenbrüche N_{CuO} und N_{Cu} nach Abb.5 sowie der CuO -Aktivität $a_{CuO\text{ tetr.}}$ nach Abb.7 sind Werte für die Cu -Aktivität von $N_{Cu} = 0$ bis 0,285 erhalten und in Abb.8 eingetragen worden. Der Aktivitätswert des Kupfers für die ausgezeichnete Legierung $N_{Cu} = 0,285$, die am univarianten Phasendreieck mit 86,5 Torr beteiligt ist, muß sich naturgemäß auch aus der Grenzknode Cu_2O -Legierung errechnen lassen. Ein Verschiebungsansatz nach (3a) und dem WAGNERSCHEN Druckwert von 1000 °C liefert den gleichen Aktivitätswert wie nach der vorher besprochenen Auswertung. Grundsätzlich sollte es möglich sein, aus den Druckwerten unterhalb von 86,5 Torr im Phasengebiet

²⁵ K. KIUKKOLA und C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **104** (1957) 383.

²⁶ P. ASSAYAG, Ann. Chimie **10** (1955) 637.

Cu_2O -Legierung weitere a_{Cu} -Werte zu ermitteln. Infolge der PdO -Verdampfung, die sich am Versuchsende am stärksten auswirkt, war die Aufstellung der Konoden in diesem Gebiet nicht möglich. Daher fehlt auch die Cu -Aktivitätsbestimmung in diesem Bereich. Eine solche Auswertung war jedoch bei dem System Cu-Pt-O , wie in Kürze mitgeteilt werden soll, möglich. An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß der Univarianzdruck 86,5 Torr auch über einen Verschiebungsansatz unter Benutzung von Gl. (5) und (4a) nach (9a) richtig erhalten werden kann:

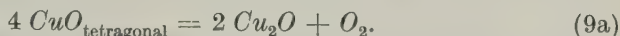


Abb. 8 enthält die eigenen a_{Cu} -Werte im angegebenen Konzentrationsbereich. Diese Werte liegen in Übereinstimmung mit denen einer Kurve, die für 727°C nach einer Literaturdiskussion von HULTGREN²⁷ angegeben wurde.

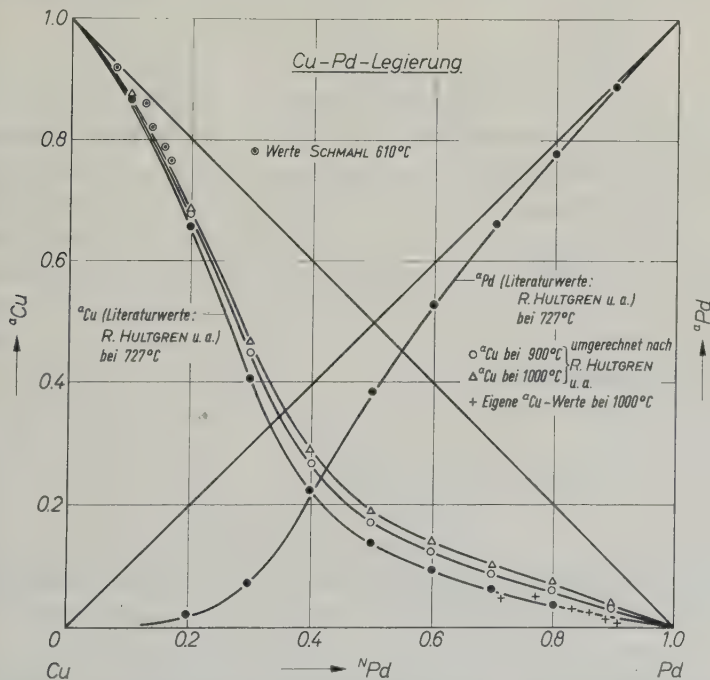


Abb. 8. Diskussion des Aktivitätsverlaufes in (Cu-Pd)-Legierungen

²⁷ R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON und K. K. KELLEY, "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys", J. Wiley and Sons, Inc., New York-London 1963, Seite 696 [Berichterstatler R. L. ORR].

Aus den ΔH^M und ΔS^{exc} -Werten bei HULTGREN wurden anschließend Kurven für 900 und 1000°C errechnet. Das Bild enthält außerdem Werte, die von SCHMAHL¹¹ im Bereich hoher Kupferkonzentrationen angegeben wurden. Die im Bild ebenfalls enthaltene Kurve für a_{Pd} wurde für 727°C nach²⁷ eingezeichnet. Es ist zu erwarten, daß bei 1000°C wie bei den früheren Rechnungen angesetzt, im Bereich $N_{Pd} = 1$ bis 0,715 eine Annäherung an die RAOULTSche Gerade sich vollzieht. Man erkennt, daß die neuen eigenen a_{Cu} -Werte tiefer liegen als die nach²⁷ für 1000°C errechneten Werte. Die Werte von HULTGREN für 1000°C, die insbesondere auf Untersuchungen von VECHER und GERASSIMOV²⁸ zurückgehen, erscheinen durch erhebliche Schwankungen in deren Versuchsergebnissen mit einer zweifellos nicht geringen Unsicherheit behaftet. Es soll jedoch aufgrund unserer neuen Werte nicht entschieden werden, welches die tatsächlichen Werte sind, da unter den besonderen Bedingungen im System $Cu-Pd-O$ Aussagen über die Kupferaktivität keine Präzisionswerte liefern können.

Die Verzunderung von $Cu-Pd$ -Legierungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kann man unter verschiedenen Aspekten betrachten. Der erste, und wie es uns scheint, wichtigste ist, daß unerwarteterweise monoklines CuO fast über den ganzen Konzentrationsbereich im tetragonalen PdO löslich ist und daß diese Mischkristalle alle tetragonale Struktur besitzen. Diesem Typ der Mischkristallbildung könnte man, da die Bezeichnung „anomale Mischkristallbildung“ im üblichen Sprachgebrauch mit verschiedenen Wertigkeitsstufen der beteiligten Metalle verbunden ist, als „ungewöhnliche Mischkristallbildung“ bezeichnen. Durch Extrapolation ist es, wie gezeigt, möglich, auf den Zustand eines reinen, tetragonalen CuO thermodynamisch und röntgenographisch zu extrapolieren. Dies ist für die Kristallchemie von Bedeutung.

Weiterhin liefern die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen die Möglichkeit, das Zunderverhalten der (Cu, Pd) -Legierungen besser zu verstehen. Aus den Phasendreiecken ist zu ersehen, daß es eine ausgezeichnete Legierung gibt, von der ab mit steigenden Palladiumgehalten keine Cu_2O -Zunderschicht gebildet werden kann.

Zur weiteren Erläuterung der Zunderverhältnisse bei palladiumreichen Kupferlegierungen wird ein Bild entworfen, das mit dem Sauerstoffdruck als Parameter für den Temperaturbereich von 750 bis

²⁸ A. A. VECHER und YA. I. GERASSIMOV, Dokl. Akad. Nauk. (UdSSR) **123** (1958) 868.

1000 °C die Beziehungen zwischen dem CuO-Gehalt im PdO und dem Cu-Gehalt im (Cu, Pd)-Legierungen darstellt (Abb. 9). Man erkennt, daß bei der tieferen Temperatur 900 °C Legierungen mit $N_{Pd} = 0,985$ bis $N_{Pd} \approx 1$ und PdO-Gehalte zwischen $\approx 0,4$ und $0,75$ erhalten werden. Demgegenüber befinden sich bei 1000 °C Legierungen mit $N_{Pd} = 0,77$ bis $N_{Pd} = 0,905$ im Gleichgewicht mit Oxiden mit $N_{PdO} = 0,175$ bis $\approx 0,40$.

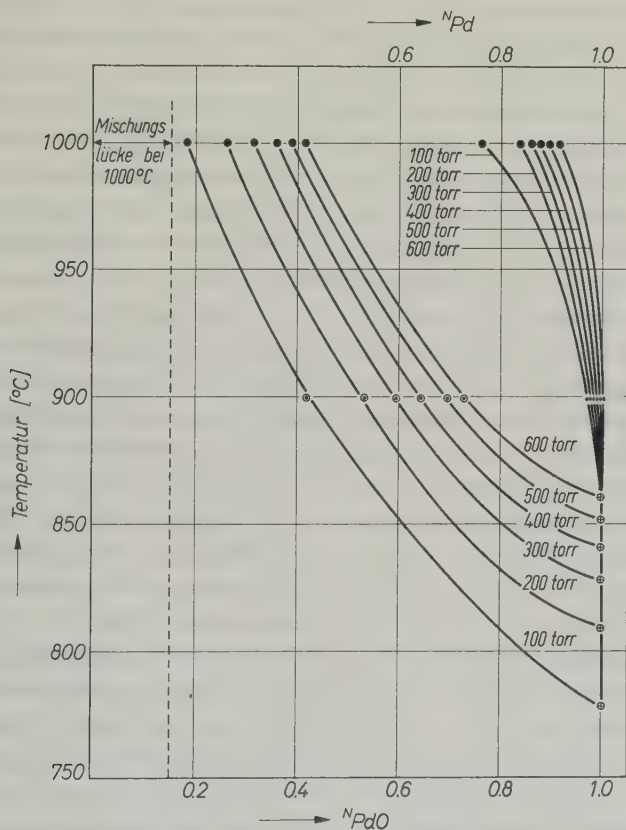


Abb. 9. Beziehungen zwischen Temperatur und Sauerstoffdruck der auftretenden oxidischen und metallischen Mischkristalle im System Cu-Pd-O

Weiterhin ist vorherzusehen, daß bei der Verzunderung palladiumreicher Legierungen mehr oder weniger stark palladiumoxidhaltige CuO-Schichten entstehen. Außerdem sollten diese Pd-haltigen CuO-Schichten auf palladiumreichen Legierungen tetragonales und nicht monoklines Kristallgitter besitzen. Auch bei niedrigeren Palladium-

gehalten, bei denen eine Cu_2O -Schicht entsteht, können nach den Gleichgewichtsverhältnissen, sofern das durch die Diffusionsverhältnisse nicht unterdrückt wird, ein PdO -Gehalt gemäß B in Abb. 5 nicht ausgeschlossen sein. Falls das Cu_2O , das sich auf solchen Legierungen als erste Schicht bildet, eine Palladiumdiffusion ausschließt, würde durch Cu_2O -Oxydation normales monoklines CuO als zweite Schicht auftreten.

Die Verzunderung von $(Cu-Pd)$ -Legierungen wurde von RAUB und ENGEL²⁹ sowie von THOMAS³⁰ untersucht. RAUB und ENGEL stellen bei 750 °C und $p_{O_2} = 1$ Atm fest, daß bei 12 Gew.-% (18,6 At.-%) ein Maximum sowie bei etwa 40 Gew.-% Cu (52,7 At.-%) ein Minimum liegt; die Zundergeschwindigkeit aller $(Cu-Pd)$ -Legierungen liegt unter der des reinen Kupfers. Dieses Verhalten kann hier nicht im einzelnen diskutiert werden, steht aber notwendig im Zusammenhang mit dem Phasendreieck. Da über die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der ausgezeichneten Legierung keine Messungen gemacht wurden (vgl. THOMAS³⁰ Tab. 1), kann über den Zusammenhang zwischen der 18,6 At.-% Legierung und der ausgezeichneten Legierung von 28,5 At.-% Cu nichts Eindeutiges gesagt werden. Man sollte erwarten, daß im palladiumreichen Gebiet die Keimbildung nicht zu monoklinem CuO , sondern zum tetragonalen Mischkristall erfolgt. Die Bedeutung des Minimums bei RAUB mit 52,7 At.-% Cu scheint von den Gleichgewichtsmessungen her nicht ohne weiteres verständlich. Die Versuchstemperatur 700 °C liegt aber nicht sehr weit von der Temperatur 600 °C und 60 At.-% Cu entfernt, wo die obere Temperaturgrenze einer $(Cu-Pd)$ -Überstrukturphase³¹ liegt.

Nach THOMAS³⁰ soll Cu_2O Palladium in Lösung enthalten. Seine Analysen ergaben bei einer 5 At.-% Pd -Legierung, welche bei 925 °C oxydiert worden war, $< 1 \cdot 10^{-3}$ At.-% Pd und bei einer 37,5 At.-% Pd -Legierung wurde eine Spur Palladium gefunden. Die Aussagen über die Änderung der charakteristischen roten Farbe von Cu_2O und deren Übergang nach Dunkel im polarisierten Licht scheint auf Palladiumkonzentrationen anzusprechen, die extrem klein sind und außerhalb der Aussagemöglichkeiten unserer Untersuchungsmethode liegen. Deshalb besteht kein Widerspruch zu unserer Aussage über

²⁹ E. RAUB und M. ENGEL, Vorträge der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde 1938, Seite 83 (beigegeben der Z. Metallkunde 1938).

³⁰ D. E. THOMAS, J. Metals **3** (1951) 926.

³¹ HANSEN-ANDERKO, "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill Book Company Inc. New York—Toronto—London 1958.

die Teilnahme von praktisch reinem Cu_2O an den Gleichgewichten. Das CuO in der äußeren Zunderschicht, das aus dem Cu_2O durch Oxydation gebildet wird, enthält verständlicherweise nicht mehr Palladium als das Cu_2O .

Die von THOMAS berichteten leichten Verschiebungen der Röntgenlinien des Cu_2O und des CuO wurden von uns beim CuO nicht gefunden¹⁹. Cu_2O wurde von uns in dieser Richtung nicht untersucht.

Bei einer Legierung mit 69,92 At $\%$ Pd erscheint nach THOMAS PdO in der Zunderschicht. „Ob PdO als eigene Schicht im Zunder erscheint oder als Mischkristall mit CuO , konnte nicht bestimmt werden.“ Nach unserer Ansicht bedeutet das Auftreten von Palladiumoxid bei THOMAS die Entstehung der tetragonalen Mischphase $CuO-PdO$. Die Angaben des Autors, daß CuO bei palladiumreichen Legierungen nicht mehr im Zunder auftritt, erklären, daß die monokline Phase verschwindet. Nach Tab. 1 bei³⁰ hat man anzusetzen, daß die Legierungen mit steigendem Palladiumgehalt bis etwas unterhalb von 51,45 At $\%$ Pd und 1000 °C eine Schicht von praktisch reinem Cu_2O und darüber von monoklinem CuO liefern. Bei 850 bzw. 925 °C soll hier nur eine CuO -Schicht auftreten. Für eine Legierung mit 69,92 At $\%$ Pd entspricht die innere Zunderschicht der tetragonalen Mischphase, die äußere dem monoklinen CuO . Bei höheren Palladiumkonzentrationen tritt nur noch die tetragonale Mischphase auf. Das Ergebnis bei der Legierung mit 69,92 At $\%$ Pd ist wohl so zu verstehen, daß auf dieser Legierung, die dicht unter der von uns angegebenen „ausgezeichneten“ Legierung mit 71,5 At $\%$ liegt, zuerst Cu_2O gebildet wird, bis der Pd-Gehalt in der Phasengrenze Legierung-Oxid auf den Grenzwert angestiegen ist. Anschließend werden unter diesem Cu_2O , das im weiteren Verlauf zu CuO oxydiert wird, die Mischphasen auftreten. Formal entspricht diese Koexistenz im Phasendreieck dem heterogenen Gebiet $A-CuO-Cu_2O$.

Es sei noch hervorgehoben, daß nach Tab. 2 und Tab. 3 bei THOMAS die Angaben über die „ausgezeichnete“ Legierung sehr gut mit unserem Wert von 71,5 At $\%$ Pd übereinstimmen.

Dem Verein Deutscher Eisenhüttenleute sei an dieser Stelle für die Förderung dieser Arbeit aus dem Forschungsfonds gedankt.

Bestimmung von Kupferaktivitäten in *Cu–Pt*- und *Cu–Au*-Legierungen mit Hilfe oxidischer Zersetzungsdrukke

Von

NORBERT G. SCHMAHL und ERICH MINZL

Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 3. August 1965)

Aufgrund neuer Messungen sowie von Versuchen von SCHENCK und W. MEIER⁴ ist die Bestimmung von Kupferaktivitäten in (*Cu*, *Pt*)-Legierungen bei 1000°C von $N_{Cu} = 0,17$ bis 0,355 vorgenommen und besonders mit Messungen von ASSAYAG⁶ sowie WEIBKE und MATTHES¹³ verglichen worden. Während bei (*Cu*, *Au*)-Legierungen bei 1000° und 950°C vorwiegend flüssige Phasen ($N_{Cu} = 0,145$ bis 0,28) erfaßt werden, wird bei 950°C außerdem noch ein kleiner Bereich fester Legierungen untersucht. Die für die Auswertung der Messungen nötigen Grundgleichgewichte, insbesondere für die Beteiligung von flüssigem Kupfer, werden beschrieben.

¹ N. G. SCHMAHL und E. MINZL, Z. physik. Chem. Neue Folge **47** (1965) 142.

² R. SCHENCK, Festschrift der Techn. Hochschule Breslau zum 25jährigen Jubiläum (1935) Seite 151.

³ R. SCHENCK, Angew. Chem. **49** (1936) 651.

⁴ W. MEIER, Dissertation Münster, Universität, 1935.

⁵ N. G. SCHMAHL, Z. anorg. allg. Chem. **266** (1951) 1.

⁶ P. ASSAYAG, Ann. Chimie **10** (1955) 637.

⁷ R. SCHENCK und H. KEUTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46** (1940) 298.

⁸ N. G. SCHMAHL, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946 **27** (1948) 12.

⁹ D. E. THOMAS, J. Metals **3** (1951) 926.

¹⁰ O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49** (1943) 446.

¹¹ O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50** (1944) 138.

¹² R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON und K. K. KELLEY, "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys". John Wiley and Sons Inc. New York-London 1963.

¹³ F. WEIBKE und H. MATTHES, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 421.

Bei $800^{\circ}C$ und 370 Torr pO_2 kann CuO ein Platinoxid (wahrscheinlich PtO) bis zum Molenbruch $N_{PtO} = 0,14$ aufnehmen. Bei $1000^{\circ}C$ tritt unter den Versuchsbedingungen keine beobachtbare Löslichkeit von Platinoxid in CuO auf. Die Unterschiede und vergleichbaren Eigenschaften der beschriebenen Systeme mit dem früher untersuchten¹ System $Cu-Pd-O$ werden angegeben.

I. Untersuchungen am System $Cu-Pt-O$

In einer vorhergehenden Untersuchung¹ war gezeigt worden, daß bei der Oxydation von kupferarmen Palladiumlegierungen bei 900 und $1000^{\circ}C$ anstelle des zu erwartenden reinen monoklinen $Cu(II)$ -oxides sich tetragonale Mischkristalle aus CuO und PdO bilden. Es entstand daher die Frage, ob und unter welchen Bedingungen Platin in Form eines Oxides in den Oxydationsprodukten von (Cu, Pt) -Legierungen enthalten sein könnte. Sollte dies der Fall sein, dann wäre bei solchen Temperaturen, bei denen Platinoxid in $Cu(II)$ -oxid enthalten ist, eine Bestimmung der Kupferaktivität in (Cu, Pt) -Legierungen mit Hilfe der Messung des Zersetzungsdruckes nicht in der üblichen Weise durchführbar. Aber auch für andere Zwecke ist eine genauere Kenntnis der Phasenverhältnisse im System $Cu-Pt-O$ von Bedeutung.

Bisher liegen Aussagen in diesem Dreistoffsystem von SCHENCK^{2,3} nach Gleichgewichtsmessungen von W. MEIER⁴ vor. MEIER hat zwei Gemische aus CuO und Pt bei $100^{\circ}C$ im Bereich direkt meßbarer Sauerstoffdrucke isotherm abgebaut. Versucht man aus den sehr günstig gewählten Mischungsverhältnissen 3 CuO :1 Pt bzw. 1 CuO :1 Pt ein isothermes Phasendreieck aufzustellen, wie dies früher für das Dreistoffsystem $Cu-Au-O$ gelungen war⁵, dann stößt man auf Schwierigkeiten. Diese sind darin begründet, daß feinteilige Platinpulver leicht Sauerstoff aufnehmen können und daß, wie die neuen, noch zu besprechenden Messungen gezeigt haben, über das verwendete Platin kleine, aber die Versuchsergebnisse verfälschende Sauerstoffgehalte in das System eingebracht worden sind. Weitere umfangreiche Versuche im System $Cu-Pt-O$ wurden von ASSAYAG⁶ zur Bestimmung der Aktivität von Kupfer in (Cu, Pt) -Legierungen im Temperaturbereich von 752 bis $927^{\circ}C$ ausgeführt, die noch besprochen werden sollen. Ein kleiner Bereich von (Cu, Pt) -Legierungen mit hohem Kupfergehalt wurde mit Hilfe von SO_2 -Drucken bei $610^{\circ}C$ von SCHENCK und KEUTH⁷ gemessen und von SCHMAHL⁵ auf Kupferaktivitäten ausgewertet. Einige Messungen von BODE (vgl.⁸) konnten in dieser Hinsicht nicht verwendet werden. Untersuchungen über die Verzunderung von (Cu, Pt) -Legierungen liegen von THOMAS⁹ und

KUBASCHEWSKI^{10,11} vor. Die thermodynamischen Eigenschaften der Systeme sind bei HULTGREN und Mitarb.¹² insbesondere aufgrund der Messungen von WEIBKE und MATTHES¹³ diskutiert worden.

Neue eigene Messungen und deren Auswertung

Um die Ursache der Schwierigkeiten bei der Auswertung der Versuche von W. MEIER⁴ festzustellen, wurden seine Versuche von uns wiederholt (Abb. 1). [Auftragung: Gleichgewichtssauerstoffdruck als Funktion des Sauerstoffgehaltes in Atomen Sauerstoff pro 1 Atom Kupfer, wobei das anwesende Platin in dieser Auftragung unberücksichtigt bleibt.] Die neuen Ergebnisse unterscheiden sich von den älteren nach deren Umrechnung in die vorliegende Darstellung wie Tab. 1 zeigt.

Tabelle 1

	3 CuO:1 Pt		1 CuO:1 Pt	
	Eigener Versuch	Versuch W. MEIER	Eigener Versuch	Versuch W. MEIER
Horizontalen-anfang	0,870 At O/1 Cu	0,851 At O/1 Cu	0,608 At O/1 Cu	0,573 At O/1 Cu
Horizontalenende	0,452 At O/1 Cu	0,414 At O/1 Cu	0,320 At O/1 Cu	0,260 At O/1 Cu
Horizontalen-druck (Torr)	100 Torr	110 Torr	100 Torr	110 Torr

Die Unterschiede zwischen den Meßergebnissen von W. MEIER und den vorliegenden hatten wahrscheinlich folgende Ursache: Bei der Untersuchung des Systems $Pt-Rh-O$ ¹⁴ war bei einigen orientierenden Versuchen von uns ein durch Fällung hergestelltes, sehr feinteiliges Platinpulver verwendet worden. Dabei zeigte es sich, daß weit mehr Sauerstoff aus dem Einsatz $X Pt + Y Rh_2O_3$ abgegeben wurde, als dem Sauerstoffgehalt des Rh_2O_3 entsprach. Dieser Fehler wurde beseitigt, als bei neuen Versuchen Platin verwendet wurde, das vorher mit Wasserstoff bei etwa 450°C reduziert worden war. Auf die Vermeidung dieses Fehlers wurde von uns sorgfältig geachtet, da bei W. MEIER⁴ dies die Ursache der fehlerhaften Ergebnisse gewesen sein mußte.

Eine weitere Verfälschung der Ergebnisse isothermer Abbauten aus CuO und Pt kann dadurch erfolgen, daß unter Umständen Platin-

¹⁴ N. G. SCHMAHL und E. MINZL, Z. physik. Chem. Neue Folge **41** (1964) 78.

oxide verdampfen¹⁵⁻²². Dieser Fehler kann in seiner Auswirkung auf das Gesamtergebnis klein gehalten werden, wenn genügend große Mengen an *CuO* und *Pt* verwendet werden (z.B. 3 g). Die Löslichkeit des Sauerstoffs im Platin kann nur gering sein, da bei 1000 °C beim Glühen unter Sauerstoff von $p_{O_2} = 1$ Atm nur ein mit der Glühdauer stetig steigender Gewichtsverlust festgestellt worden ist²³. Zur Frage der Verdampfungsverluste ist zu bemerken, daß ein Abbauersuch etwa $2\frac{1}{2}$ Monate dauerte, also von Meßpunkt zu Meßpunkt etwa 4 Tage. Der Dampfdruck des reinen metallischen Platins ist zu klein, um eine Rolle zu spielen²⁴⁻²⁶.

Abb. 1 zeigt jeweils 3 Kurvenstücke, eine Horizontale bei 100 Torr, einen oberhalb und einen unterhalb von 100 Torr liegenden Kurvenast. Die Kurvenäste, die oberhalb von 100 Torr liegen, werden dem Gleichgewicht von praktisch reinem *CuO* mit hochplatinhaltigen Kupferlegierungen zugeordnet, die unterhalb von 100 Torr der Koexistenz von *Cu₂O* mit Legierungen von kleinerem Platingehalten. Längs der Horizontalen befindet sich eine ausgezeichnete Kupfer-Platin-Legierung mit einer *CuO*- sowie einer *Cu₂O*-Phase im Gleichgewicht. Zur Prüfung der Frage, ob *CuO* bzw. *Cu₂O* als praktisch reine Phasen vorliegen, überträgt man die Meßergebnisse in das isotherme Phasendreieck *Cu-Pt-O* bei 1000 °C. In Abb. 2 erkennt man als Ergebnis der Übertragung das Univarianzfeld bei 100 Torr sowie Konoden zu beiden Seiten dieses Feldes. Die vorderen Einmündungsstellen in die Horizontale von 100 Torr in Abb. 1 liefern in Abb. 2 eine Phasengrenzlinie, die von praktisch reinem *CuO* zu einer ausgezeichneten

¹⁵ C. B. ALCOCK und G. W. HOOPER, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **254** (1960) 551.

¹⁶ H. SCHÄFER und H. J. HEITLAND, Z. anorg. allg. Chem. **304** (1960) 249.

¹⁷ A. SCHNEIDER und U. ESCH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50** (1944) 290.

¹⁸ L. HOLBORN, F. HENNING und L. AUSTIN, Wiss. Abh. physik.-techn. Reichsanst. **4** (1904) 85.

¹⁹ W. L. PHILLIPS, ASM Trans. Quarterley **57** (1964) 32.

²⁰ J. S. HILL und H. J. ALBERT, Engelhard Ind. Tech. Bull. **4** (1963) 59.

²¹ L. BREWER, Chem. Rev. **52** (1953) 35.

²² C. A. KRIER und R. I. JAFFEE, J. Less-Common Metals **5** (1963) 411.

²³ E. RAUB und W. PLATE, Z. Metallkunde **48** (1957) 529.

²⁴ D. R. STULL und G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements. Advances in Chemistry No 18, Washington: J. Amer. chem. Soc. 1956, S. 234 u. f.

²⁵ A. S. DARLING, Platinum Metals Rev. **8** (1964) 134.

²⁶ R. LACROIX, Rev. met. **53** (1956) 809.

Legierung mit 72 At $\%$ Pt hinführt. Die Enden der Horizontalen in Abb. 1 verlaufen von derselben ausgezeichneten Legierung zu einem Punkt, der sehr nahe beim Cu_2O liegt. (Die Auswertung der Ergebnisse von W. MEIER⁴ führt nicht zu einer einheitlichen ausgezeichneten Legierung, sondern zum einem Legierungsbereich, was phasentheoretisch nicht möglich ist.) Zu der Tatsache, daß die Phasengrenzlinie des Univarianzfeldes bei 100 Torr nicht zum praktisch reinen Cu_2O führt, paßt auch, daß an Stelle des Univarianzdruckes von

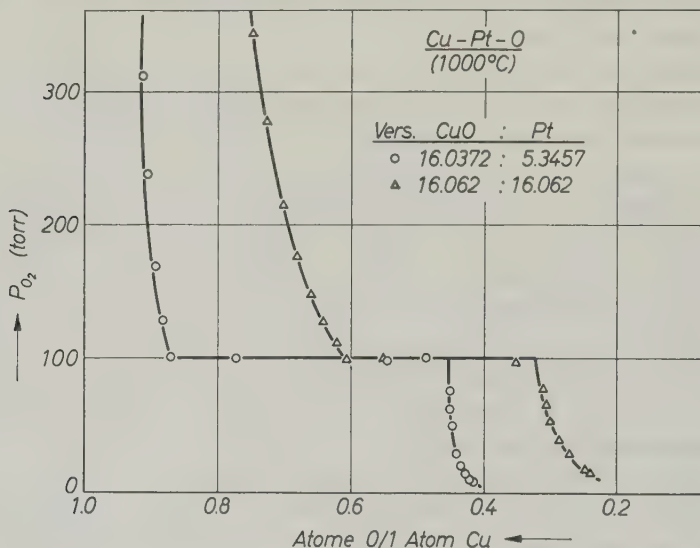


Abb. 1. Isotherme Abbauten von Mischungen aus CuO und Pt bei 1000°C

96 Torr, der bei der Beteiligung von reinem CuO und Cu_2O zu erwarten wäre, der Druck bei 100 Torr liegt. Ohne Kenntnis der Zusammensetzung des im Cu_2O gelösten Stoffes läßt sich über einen Verschiebungsansatz (s.u.) die Aktivität des anwesenden Cu_2O bzw. dessen Molenbruch ausrechnen. Die Rechnung liefert für $a_{\text{Cu}_2\text{O}} \approx N_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,98$. THOMAS⁹, welcher die Verzunderung einiger (Cu, Pt) -Legierungen untersuchte, fand, soweit es sich seinen Ausführungen entnehmen läßt, nur einige Hinweise auf geringe Gehalte an gelöstem Platin oder Platinoxiden im Cu_2O .

Es ist nun wichtig, darauf hinzuweisen, daß die Konoden oberhalb des Univarianzfeldes von 100 Torr zum praktisch reinen CuO hin verlaufen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, für 1000°C und Platingehalte $> 72 \text{ At}\%$ in der Legierung Kupferaktivitäten auszurechnen.

Bei niedrigeren Temperaturen als 1000°C wurde kein reines CuO gefunden, sondern CuO , das Platinoxid gelöst enthält. Wegen der Ähnlichkeit, die PtO in seinen Gittereigenschaften mit PdO aufweist²⁷, wird die Beteiligung von PtO angenommen. Dies geht aus einer Meßreihe hervor, die bei 800°C eine Konode von 370 Torr liefert und vom Punkt A mit 86 Mol-% CuO zu einer Legierung mit

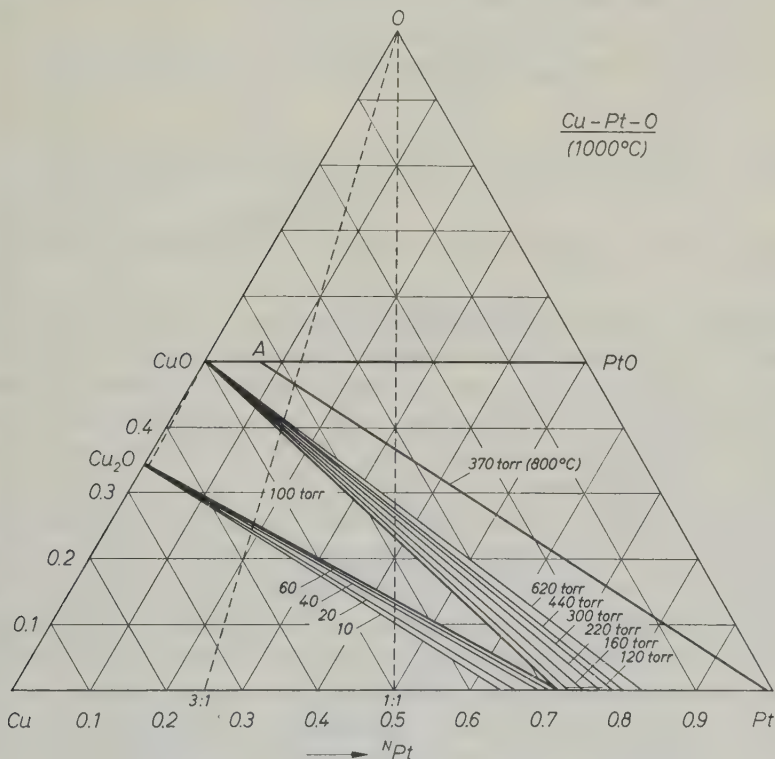


Abb. 2. Isothermes Phasendreieck $Cu-Pt-O$ bei $1000^{\circ}C$

99 At% Platin verläuft. Weil die Einstellung dieser Gleichgewichtspunkte längere Zeit benötigt und sehr sorgfältig vorgenommen werden mußte, wurden nur die beiden Meßpunkte, die zur Aufstellung der Konode nötig waren, festgelegt. Es sei erwähnt, daß derjenige Druckabfall, der dem Sauerstoffverbrauch für die zulässige Platinoxidation entspricht, tatsächlich am Manometer beobachtet wurde. Für die später zu besprechenden Versuche von ASSAYAG⁶, die bis zu Tem-

²⁷ W. J. MOORE und L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1392.

peraturen von 752°C herab ausgeführt worden sind, folgt daher, daß die Ansetzung der Teilnahme von reinem CuO am Gleichgewicht längs der CuO -Äste mehr oder weniger fehlerhaft ist.

Thermodynamische Auswertung der Meßergebnisse

Die Versuchsergebnisse von Abb. 1 und 2 werden mit den bekannten Verschiebungsansätzen⁵ auf Kupfer-Aktivitäten ausgewertet:

$$4 CuO = 2Cu_2O + O_2; p_{O_2}(\text{verschoben}) = p_{O_2}(\text{Grund}) \cdot \frac{a_{CuO}^4}{a_{Cu_2O}^2}, \quad (1)$$

$$2 CuO = 2Cu + O_2; p_{O_2}(\text{verschoben}) = p_{O_2}(\text{Grund}) \cdot \frac{a_{CuO}^2}{a_{Cu}^2}, \quad (2)$$

$$2 Cu_2O = 4Cu + O_2; p_{O_2}(\text{verschoben}) = p_{O_2}(\text{Grund}) \cdot \frac{a_{Cu_2O}^2}{a_{Cu}^4}. \quad (3)$$

Für Gl. (2) kann gesetzt werden $a_{CuO(\text{monokl.})} = 1$, in Gl. (2) kann gemäß der vorhergehenden Diskussion $a_{Cu_2O} = N_{Cu_2O} = 0,98$ gesetzt werden. Über die für (2) und (3) anzusetzenden Grunddrucke wurde bei¹ eine genaue Darstellung gegeben. Man erhält für Gl. (3) und 1000°C nach KIUKKOLA und WAGNER²⁸ $p_{O_2} = 4,377 \cdot 10^{-4}$ Torr. Durch Kombination der Gl. (3) mit der Gl. (1) nach MÜLLER²⁹ erhält man für Gl. (2) bei 1000°C den Wert $p_{O_2} = 2,053 \cdot 10^{-1}$ Torr. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt und den unkorrigierten Meßwerten von ASSAYAG⁶ gegenübergestellt. Die Ergebnisse von WEIBKE und MATTHES¹³, nach denen HULTGREN¹² seine thermodynamischen Daten berechnet hat, sind in Abb. 4 enthalten. Abb. 5 stellt eine doppelt logarithmische Darstellung der eigenen Werte, der von WEIBKE und MATTHES¹³ und ASSAYAG⁶ dar, außerdem noch eine von uns vorgenommene Umrechnung von vier Werten von¹³ mit Hilfe der Tabellenwerte von¹². Die Aktivitätswerte von ASSAYAG⁶ sind jedoch von uns umgerechnet unter Benutzung neuer Temperaturfunktionen für die Grundgleichgewichte (2) und (3), die mit den Werten von KIUKKOLA und WAGNER²⁸ und MÜLLER²⁹ erhalten worden sind:

$$\log p_{O_2}(\text{Torr}) = -13158/T + 12,320 \quad (1a)$$

$$\log p_{O_2}(\text{Torr}) = -15867/T + 11,779 \quad (2a)$$

$$\log p_{O_2}(\text{Torr}) = -18578/T + 11,240. \quad (3a)$$

²⁸ K. KIUKKOLA und C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **104** (1957) 383.

²⁹ N. G. SCHMAHL und F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **332** (1964) 217.

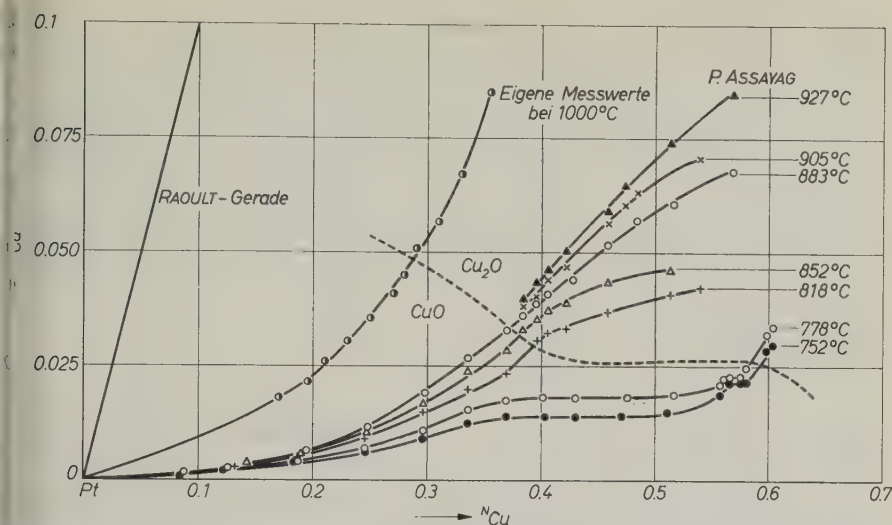


Abb. 3. Eigene a_{Cu} -Werte bei 1000°C im Vergleich mit a_{Cu} -Werten von ASSAYAG

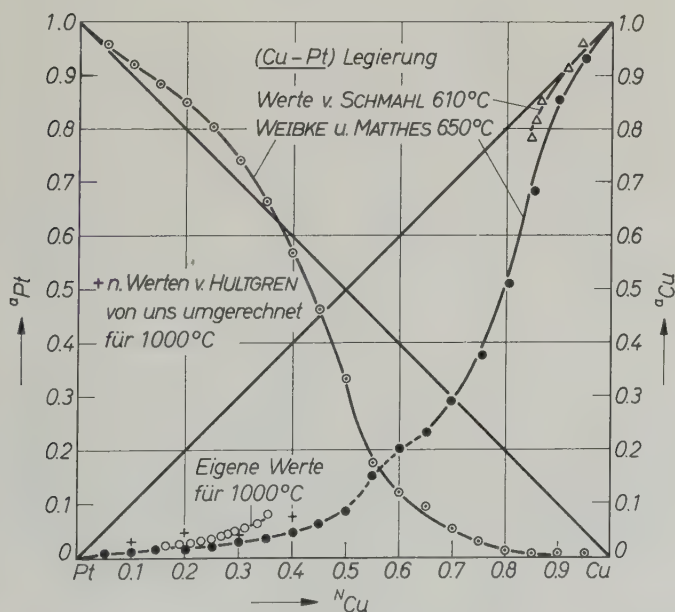


Abb. 4. Kupferaktivitätsverlauf nach WEIBKE und MATTHES bei 650°C, nach eigenen Messungen bei 1000°C sowie einigen anderen Vergleichswerten

Tabelle 2

$T^{\circ}\text{C}$	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$		CuO/Cu	
	Neue Werte p_{O_2} (Torr)	ASSAYAG p_{O_2} (Torr) = K_3	Neue Werte p_{O_2} (Torr)	ASSAYAG p_{O_2} (Torr) = K_2
752	$1,304 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-7}$	$1,991 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$
778	$3,640 \cdot 10^{-7}$	$4,83 \cdot 10^{-7}$	$4,785 \cdot 10^{-4}$	$5,28 \cdot 10^{-4}$
818	$1,627 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$1,719 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
852	$5,321 \cdot 10^{-6}$	$5,46 \cdot 10^{-6}$	$4,728 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$
883	$1,473 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$1,128 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$
905	$2,945 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	—	—
927	$5,732 \cdot 10^{-5}$	$4,64 \cdot 10^{-5}$	—	—

Die Unterschiede gegenüber den ASSAYAG-Werten K_2 und K_3 zeigt Tab. 2.

Da bei der Aktivitätsermittlung die Grunddrucke des $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -Systems mit der vierten und die des CuO/Cu -Systems mit der zweiten Wurzel eingehen, fallen die Unterschiede nicht so sehr ins Gewicht. In Abb. 4 ist zu sehen, daß die Ergebnisse für den CuO - und den Cu_2O -Bereich aus den eigenen Messungen sich glatt aneinanderschließen. Die Werte von ASSAYAG⁶ zwischen 752 und 927°C lassen besonders im Bereich von $N_{\text{Cu}} = 0,25 - 0,35$ erkennen, daß die eigenen Meßwerte in der Temperaturabhängigkeit nicht gut hierzu passen. Während HULTGREN¹² der Ansicht ist, daß der Einfluß der Überstrukturphasen nicht notwendigerweise die von ASSAYAG⁶ gefundenen Heterogenbereiche zur Folge hat, sind wir der Meinung, daß ASSAYAG mit der Annahme der Heterogenbereiche Recht hat. Diese Bereiche [vgl. Fig. 353, S. 617 HANSEN und ANDERKO³⁰] hätten auch bei den Messungen von WEIBKE und MATTHES (Abb. 4) bei 650°C in Erscheinung treten müssen; an den fraglichen Stellen wurden jedoch zu wenige Meßpunkte aufgenommen. Bemerkenswerterweise tritt zwischen $N_{\text{Cu}} = 0,5 - 0,65$ eine deutlich sichtbare Unregelmäßigkeit in der Aktivitätskurve auf, die mit der Platin-Kupfer-Ordnung und dem angrenzenden Heterogenbereichen zweifellos in Zusammenhang steht. Somit können allein aus den Messungen von WEIBKE und MATTHES die Heterogenbereiche nicht ausgeschlossen werden. In Abb. 4 sind noch im Bereich $N_{\text{Cu}} = 0,85 - 1,00$ Werte eingetragen, die nach Messungen von SCHENCK und KEUTH⁷ von SCHMAHL⁵ errechnet

³⁰ M. HANSEN und K. ANDERKO, „Constitution of Binary Alloys“. McGraw-Hill Book Company Inc. New York-Toronto-London 1958.

und mitgeteilt worden sind. Man erkennt, daß bei den kupferreichen Legierungen die Übereinstimmung bezüglich der Aktivitäts-Koeffizienten nicht besonders gut ist. Die Meßwerte für 610° liegen höher als die für $650^\circ C$. Sie passen im ganzen Verlauf besser zu unseren Ergebnissen.

Der Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Autoren an Hand der Abb. 3, 4 und 5 ergibt folgendes: Aus Abb. 5 folgt, daß die eigenen Meßwerte einen ähnlichen Anstieg im Kurvenverlauf haben wie die

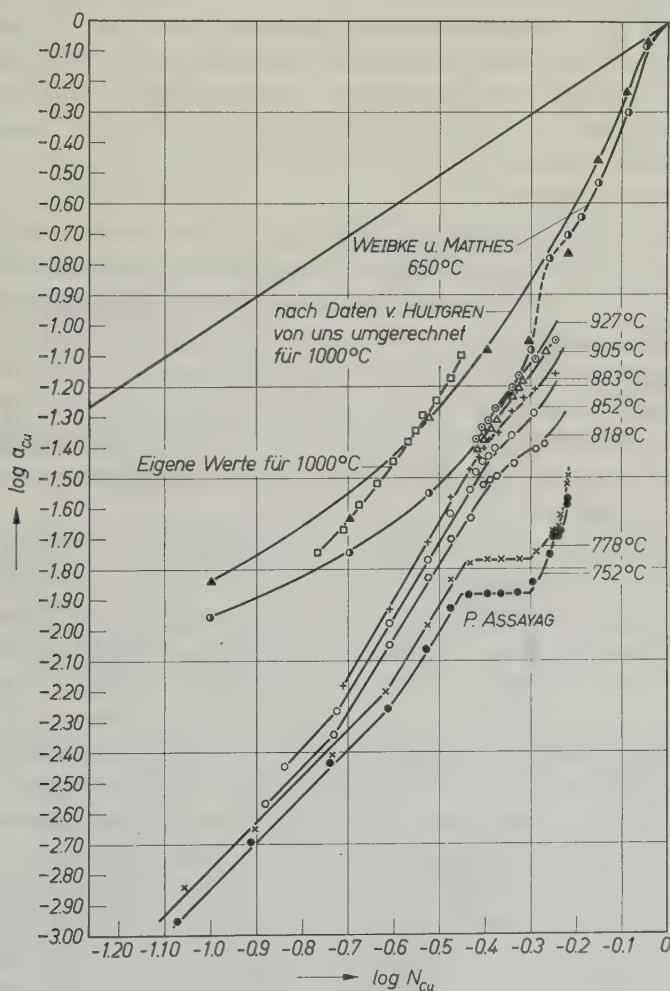


Abb. 5. Doppelt logarithmische Darstellung der Kupferaktivitäten zum Vergleich der eigenen Messungen mit denen anderer Autoren

von ASSAYAG, daß aber die Absolutwerte auch unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses unterschiedlich sind. Die von uns für 1000°C umgerechneten Werte von WEIBKE und MATTHES liefern beim Vergleich der Absolutwerte bessere Übereinstimmung. In der Art des Anstieges bestehen jedoch erhebliche Unterschiede. Ihre Werte für 650°C zeigen im Bereich von $\log N_{Cu} = -0,25$ bis $-0,40$ ähnlichen Charakter wie die Kurven von ASSAYAG im Bereich von 852 bis 927°C, nicht jedoch mit denen bei Temperaturen darunter. Danach scheint es denkbar, daß der stabile Zustand entsprechend Überstruktur und Entmischung möglicherweise nicht vorgelegen hat. Bei den Werten von ASSAYAG aus den Cu_2O/Cu -Ästen ist eine Ursache für die Abweichung von den anderen Autoren nicht ohne weiteres einzusehen, während seine Werte aus den CuO/Cu -Ästen, besonders bei hohen Platingehalten und niedrigen Temperaturen, einen PtO -Fehler enthalten müssen.

Bei den vorliegenden neuen Messungen für 1000°C ist beim CuO/Cu -Ast durch die Konoden im Phasendreieck gezeigt, daß kein PtO beteiligt ist. Die Besonderheit, die durch einen sehr kleinen Pt -Oxidgehalt im Cu_2O auftritt, wird berücksichtigt, spielt aber keine nennenswerte Rolle. Somit kann angenommen werden, daß die neuen Werte für 1000°C und für die Molenbrüche $N_{Cu} = 0,17$ bis $0,3$ richtig sind. Bei den Werten von WEIBKE und MATTHES ist bedauerlicherweise nicht genügend geklärt, warum ihre Meßtechnik oberhalb von 650°C versagt hat.

Von KUBASCHEWSKI^{10,31} sind im Zusammenhang mit dem Oxydationsverhalten der Legierungen 95 At% Platin mit 5 At% Kupfer und 90 At% Platin mit 10 At% Kupfer Rechnungen über die Gleichgewichtsdrucke des durch Platin verschobenen Cu_2O/Cu -Systems aufgestellt worden. Diese wurden mit dem Ausbleiben der Bildung eines Oberflächenoxids bei 1 Atm. Luft in Beziehung gesetzt. Wie das Phasendreieck zeigt, ist für die Rechnung, welche über den verschobenen Sauerstoffdruck hier anzustellen ist, nicht Gl. (3), sondern Gl. (2) zu benutzen. Das gebildete Oxid ist nicht Cu_2O , sondern CuO . Die hier maßgeblichen Verhältnisse sind bereits grundsätzlich in Abb. 18 von SCHMAHL⁵ für (Cu, Au) -Legierungen behandelt worden.

Von THOMAS⁹ wurden Legierungen von 0 bis 25 At% Platin auf ihr Zunderverhalten untersucht. Er fand eine Cu_2O -Zunderschicht

³¹ O. KUBASCHEWSKI und E. L. L. EVANS, Metallurgische Thermochemie VEB Verlag Technik Berlin 1959, S. 241.

darüber eine sehr dünne CuO -Schicht. Dies entspricht ganz den Verhältnissen, wie sie von uns anhand des isothermen Phasendreiecks diskutiert worden sind.

II. Verhältnisse im System $Cu-Au-O$

Nachdem im vorhergehenden Teil dieser Arbeit die Grundgleichgewichte (1), (2) und (3) in ihren Temperaturfunktionen angegeben worden sind und nachdem außer dem System $Cu-Pt-O$ auch für

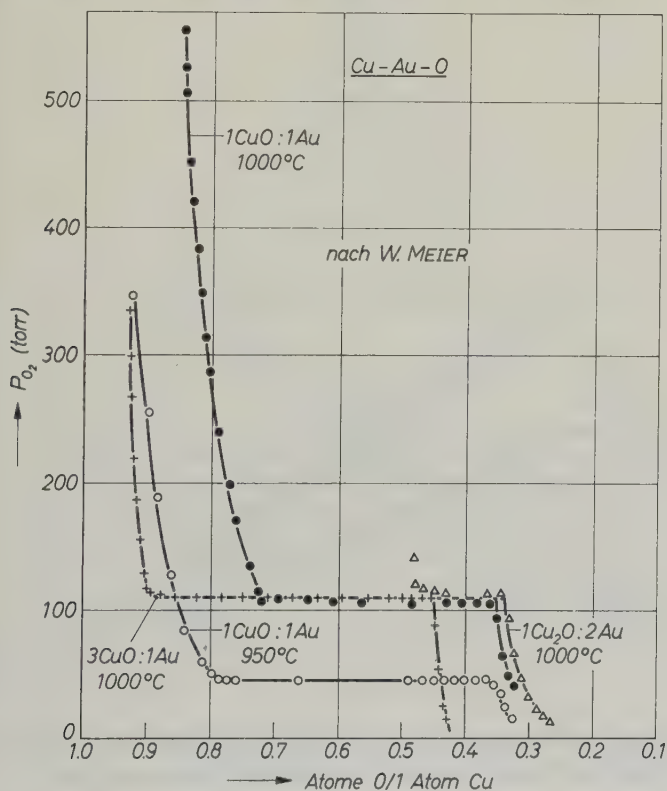


Abb. 6. Isothermes Abbaubild für Mischungen aus CuO und Au bei 1000° und $950^\circ C$, umgerechnet nach Messungen von W. MEIER

$Cu-Pd-O$ ¹ die Auswertung neuer Messungen vorgenommen worden ist, erschien es naheliegend, auch für $Cu-Au-O$ die Verhältnisse erneut zu diskutieren. Dies um so mehr, da die Auswertung die Anwendung einer neuen Methode erfordert. Eine frühere Diskussion dieser Verhältnisse⁵ hatte bereits die Tatsache festgelegt, daß bei

höheren Goldkonzentrationen (ab 77,25 At 0 / $_0$ *Au*) unmittelbar *CuO* mit den Goldlegierungen koexistiert, während bei kleineren Goldgehalten *Cu₂O* mit den Legierungen im Gleichgewicht steht. Die theoretische Begründung für diesen Übergang wurde gegeben. Damals war jedoch übersehen worden, daß die bei 1000°C auftretenden (*Cu—Au*)-Legierungen im flüssigen Zustand vorliegen.

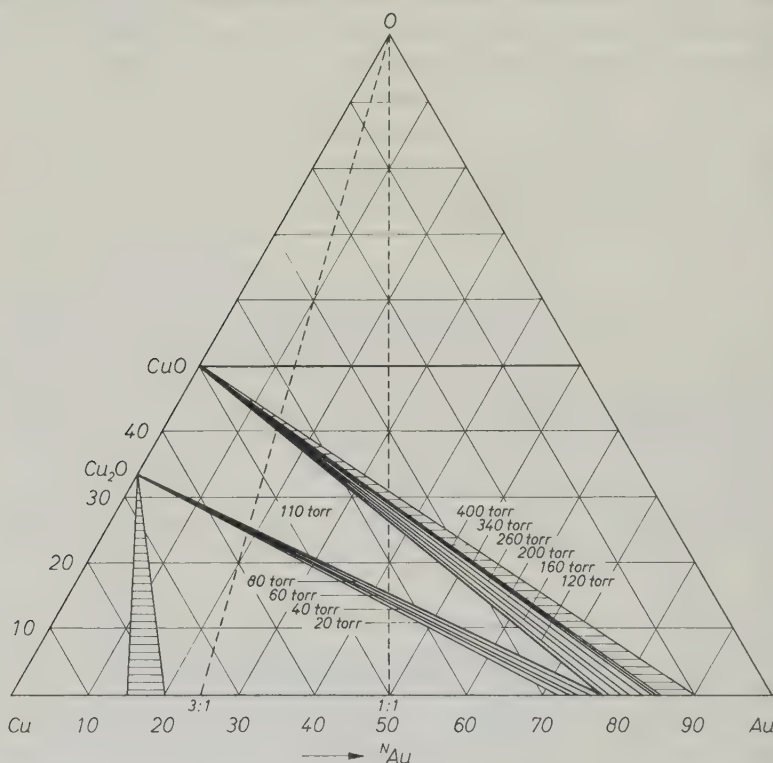


Abb. 7. Isothermes Phasendreieck *Cu—Au—O* bei 1000°C unter Berücksichtigung der auftretenden festen und flüssigen Legierungsphasen

Für die Auswertungen wurden die Messungen von W. MEIER⁴⁾ (vgl. hierzu SCHENCK^{2,3)} benutzt. Eine Zusammenstellung der nach den Tabellen von MEIER⁴ von Gewichtsprozenten Sauerstoff/Kupfer auf Atome O/1 Atom Kupfer umgerechneten Werte ist in Abb. 6 gegeben. Von MEIER wurden untersucht: Bei 1000°C die Mischungsverhältnisse 3 *CuO*: 1 *Au*, 1 *CuO*: 1 *Au* sowie 1 *Cu₂O*: 2 *Au*. Bei 950°C ist die Mischung 1 *CuO*: 1 *Au* isotherm abgebaut worden. Der Versuch

1 Cu_2O : 2 Au enthält einige Meßpunkte oberhalb der Horizontalen, die offenbar durch adsorbierte Fremdgase hervorgerufen sind. Die Meßergebnisse für $1000^\circ C$ werden in das Phasendreieck Abb. 7 eingetragen. Das Univarianzfeld sowie die eingezeichneten Konoden lassen sich deshalb zeichnen, weil für zwei verschiedene, günstig gelagerte Mischungsverhältnisse Meßergebnisse vorliegen. Die Zuverlässigkeit

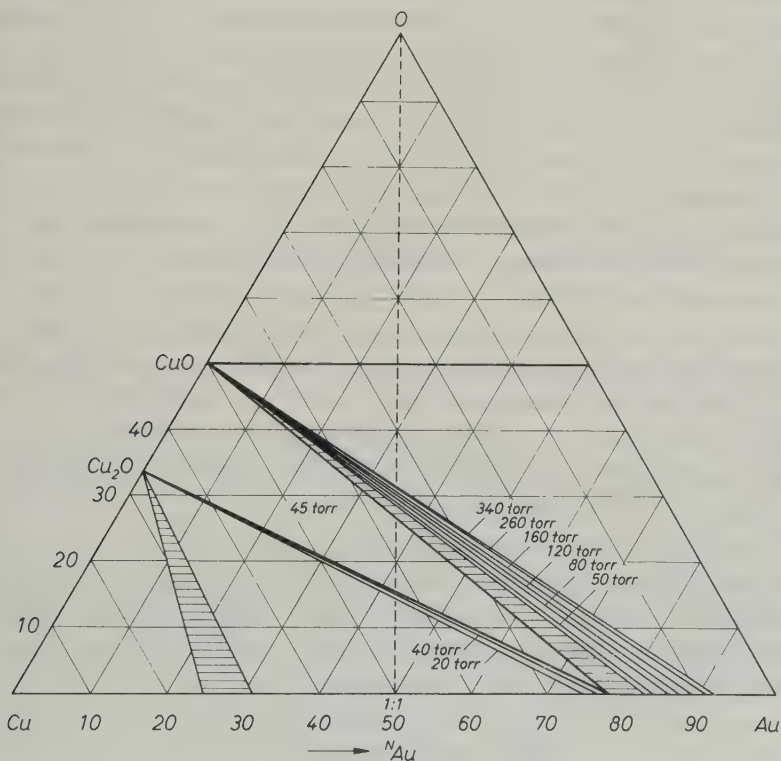


Abb. 8. Isothermes Phasendreieck $Cu-Au-O$ bei $950^\circ C$ unter Berücksichtigung der auftretenden festen und flüssigen Legierungsphasen

der Messungen ist besonders daraus zu ersehen, daß die Begrenzungen des Univarianzfeldes von 110 Torr den gleichen Schnittpunkt auf der Legierungskante bei 22 At% Cu liefern sowie einen gemeinsamen Schnittpunkt der Konoden an den Stellen CuO bzw. Cu_2O . Gemäß dem Zustandsdiagramm $Cu-Au$ (gemäß³⁰) werden die beiden Koexistenzgebiete fest – flüssig für $1000^\circ C$ auf der Legierungskante eingetragen und mit den Stellen CuO bzw. Cu_2O verbunden (schraf-

fierte Flächen). So wird deutlich, daß alle 1000°C-Versuche nur die Koexistenz der Cu -Oxide mit flüssigen Legierungen enthalten. Auch der 950°C-Versuch (Abb. 8 bzw. Abb. 6) läßt sich für eine Auswertung benutzen, obschon hier nur *ein* Abbaubersuch mitgeteilt ist. Bei 950°C liegt der *eine* Koexistenzbereich für feste und flüssige Legierungen außerhalb des für die Messungen interessierenden Bereiches, während der andere Fest-Flüssigkeitsbereich dem Univarianzbereich von 45 Torr benachbart ist. Bemerkenswerterweise gilt der Univariandruck von 45 Torr für beide univariante Gebiete, weil die Phasengrenzlinie CuO -Legierung (flüssig) beiden Phasenfeldern gemeinsam ist. Somit ergibt sich, daß die Konodenfußpunkte bei 1000°C einen Bereich von flüssigen (Cu, Au)-Legierungen von $N_{Cu} = 0,150$ bis 0,280 erfassen. Bei 950°C liefern die Konoden für 20, 40 und 45 Torr Aussagen über die flüssigen Legierungen $N_{Cu} = 0,220$ bis 0,255. Die Konoden für den festen Legierungsbereich erstrecken sich von $N_{Cu} = 0,080$ bis 0,170.

Nun ist bekannt³⁰, daß Cu_2O im reinen flüssigen Kupfer bei 1065°C eine Löslichkeit besitzt (bis 1,54 At% O im Kupfer). Im festen Kupfer ist die Löslichkeit sehr viel kleiner. Es ist zu erwarten, daß die Sauerstofflöslichkeit in den hier diskutierten, goldreichen flüssigen Legierungen durch den Einfluß des Goldes soweit herabgesetzt ist, daß sie vernachlässigt werden darf.

Zum Zwecke der Auswertung können gemäß Gl. (2) und (2a) bei 950°C $a_{Cu\text{ fest}}$ -Werte für den Bereich der Koexistenz $CuO-Cu$ (feste Legierung) $-O_2$ errechnet werden. Für die flüssigen Legierungen in ihrer Koexistenz mit CuO bzw. Cu_2O sind neue Gleichungen mit dem Bezugszustand Cu (flüssig) rein aufzustellen.

$$2 CuO = 2 Cu_{\text{(flüssig)}} + O_2 \quad (4)$$

$$2 Cu_2O = 4 Cu_{\text{(flüssig)}} + O_2 \quad (5)$$

Die Umrechnung von (2) und (2a) auf Gl. (4) bzw. von Gl. (3) und (3a) auf (5) erfolgt mit Hilfe des Dampfdruckverhältnisses:

$p_{Cu\text{ (fest) rein}}/p_{Cu\text{ (flüssig) rein}} \equiv a_{Cu}^*$ (vgl.³²). Die a_{Cu}^* -Werte werden mit der Schmelzwärme $\Delta H_{\text{Schmelz}} = 3120 (\pm 150)$ cal, dem Schmelzpunkt 1084°C und somit einer Schmelzentropie $\Delta S_{\text{Schmelz}} = 2,30 (\pm 0,1)$ Cl

³² H. SCHENCK, N. G. SCHMAHL und A. K. BISWAS, Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) 517.

nach den Angaben bei¹² erhalten. Für 1000 und 950 °C wird mit den unveränderten Werten der Schmelzwärme von 1084 °C gerechnet.

$$Kp_{2(\text{fest})} \cdot (a_{Cu}^*)^2 = \frac{a_{Cu(\text{fest})}^2 \cdot (a_{Cu}^*)^2 \cdot pO_2}{a_{CuO}^2} = \frac{a_{Cu(\text{flüssig})}^2 \cdot pO_2}{a_{CuO}^2}; \quad (4a)$$

$$Kp_{3(\text{fest})} \cdot (a_{Cu}^*)^4 = \frac{a_{Cu(\text{fest})}^4 \cdot (a_{Cu}^*)^4 \cdot pO_2}{a_{Cu_2O}^2} = \frac{a_{Cu(\text{flüssig})}^4 \cdot pO_2}{a_{Cu_2O}^2}. \quad (5a)$$

Die Werte für a_{Cu}^* sind für 1000 °C: 0,9288 und für 950 °C: 0,8813. Unter Benutzung der Gl. (3a) und (2a) sowie der a_{Cu}^* -Werte erhält man folgende Grunddrucke:

Tabelle 3

$T^\circ C$	$pO_2(\text{Grund}) CuO/Cu$	$pO_2(\text{Grund}) Cu_2O/Cu$
950 °C	$4,959 \cdot 10^{-2}$ (Cu flüssig)	$6,763 \cdot 10^{-5}$ (Cu flüssig)
950 °C	$6,385 \cdot 10^{-2}$ (Cu fest)	—
1000 °C	$1,771 \cdot 10^{-1}$ (Cu flüssig)	$3,258 \cdot 10^{-4}$ (Cu flüssig)

Zur Errechnung der Kupferaktivitäten wird jeweils a_{CuO} bzw. $a_{Cu_2O} = 1$ gesetzt (Beweis: Konodenverlauf in Abb. 7). Bei 950 °C (Abb. 8), wo nur ein einziger Abbaubersuch von W. MEIER mitgeteilt ist, wird nach dem Ergebnis bei 1000 °C ebenfalls die Beteiligung von reinem CuO bzw. Cu_2O angesetzt und danach das Phasendreieck aufgestellt. Die Zulässigkeit dieses Verfahrens ist daraus zu ersehen, daß durch die Eintragung des Horizontalenendes die gleiche ausgezeichnete Legierung wie bei 1000 °C erhalten wird. Die jeweiligen Legierungskonzentrationen für die Aktivitätsberechnungen werden aus den Konodenfußpunkten der Phasendreiecke (Abb. 7 und 8) entnommen. Die Aktivitätsberechnungen werden gemäß den Gl. (6) und (7) unter Berücksichtigung des Aggregatzustandes der Legierung und der zugehörigen Grunddrucke erhalten:

$$a_{Cu(CuO/Cu \text{ flüssig})} = \sqrt{\frac{pO_2(\text{Grund})}{pO_2(\text{verschoben})}}; \quad pO_2(\text{Grund}) = Kp_{2(\text{fest})} \cdot (a_{Cu}^*)^2; \quad (6)$$

$$a_{Cu(Cu_2O/Cu \text{ flüssig})} = \sqrt[4]{\frac{pO_2(\text{Grund})}{pO_2(\text{verschoben})}}; \quad pO_2(\text{Grund}) = Kp_{3(\text{fest})} \cdot (a_{Cu}^*)^4. \quad (7)$$

Das Ergebnis zeigt Abb. 9. Darin sind drei Werte mit eingetragen, welche von HULTGREN und Mitarb.¹² für 1027 °C nach Messungen von

ORIANI³³ sowie von EDWARDS und BRODSKY³⁴ nach einer ausführlichen Literaturdiskussion als gültig angesehen werden.

Man sieht, daß von den neuen 1000°C-Werten für flüssige Legierungen und den HULTGREN-Werten eine mäßige Abweichung vorhanden ist. Ein Teil dieser Abweichung ist auf den Temperaturunterschied zwischen 1000 und 1027°C zurückzuführen. Diese Ansicht wird gestützt durch die Ablage der 950°C-Werte flüssig in der Nähe von $N_{Cu} = 0,25$. Für den Molenbruchsbereich $N_{Cu} = 0,08$ bis 0,16 liegen die $a_{Cu\text{ fest}}$ -Aktivitäten bei 950°C etwas höher als die Flüssig-Aktivitäten. Das liegt daran, daß bei der gewählten Auftragung

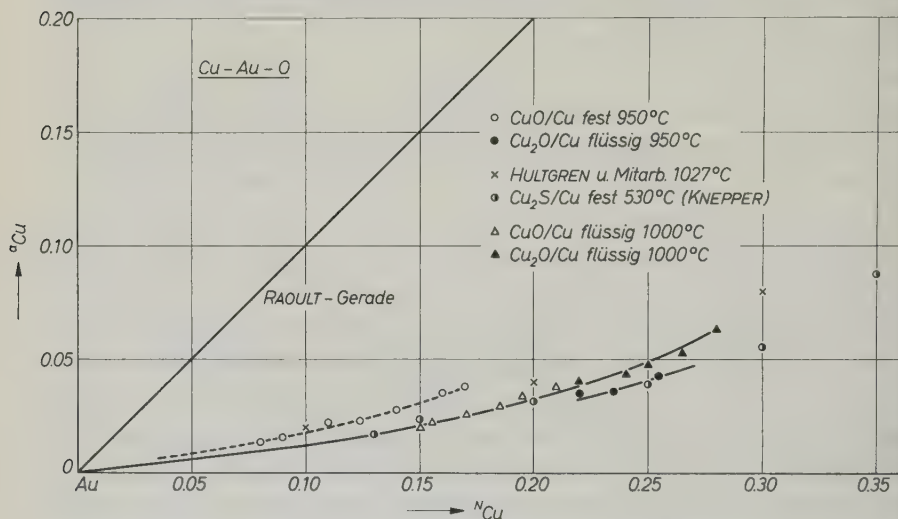


Abb. 9. Kupferaktivitäten in (Cu, Au)-Legierungen. Bezugzustand $a_{Cu\text{ fest}} = 1$ sowie $a_{Cu\text{ flüssig}} = 1$

für den Festbereich $a_{Cu\text{ fest}} = 1$ benutzt wird, jedoch für den flüssigen Bereich $a_{Cu\text{ flüssig}} = 1$. Für den Bereich der festen Legierungen sind früher ausgewertete Aktivitäten für 530°C nach Cu_2S/Cu -Gleichgewichten mit eingetragen (nach Messungen von SCHENCK und KNEPPER³⁵). Erwartungsgemäß liegen sie unter den 950°C Fest-Aktivitäten und berühren die Flüssigbereiche bei 1000 und 950°C. Der Unterschied zwischen den 950°-Flüssig- und den 950°-Fest-Aktivitäten ist jedoch größer als erwartet.

³³ R. A. ORIANI, Acta Met. 4 (1956) 15.

³⁴ R. K. EDWARDS und M. B. BRODSKY, J. Amer. chem. Soc. 78 (1956) 2983.

³⁵ R. SCHENCK und W. KNEPPER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43 (1937) 527.

Bei den Messungen von W. MEIER ist bei $1000^{\circ}C$ als Univarianzdruck der Wert 110 Torr und bei $950^{\circ}C$ 45 Torr erhalten worden. Nach Abb. 7 ist die Beteiligung von praktisch reinem CuO und Cu_2O anzusetzen, so daß gemäß Grundgleichgewicht (1) über die Temperaturfunktion (1a) hier 96 Torr bzw. 27,5 Torr zu erwarten wären. Im ersten Fall entspricht diese Druckabweichung $7^{\circ}C$, im zweiten Fall $10,5^{\circ}C^*$. Würde man entsprechend 1007 bzw. $960,5^{\circ}C$ $p_{O_2(Grund)}$ ansetzen, so erhielte man etwas höhere Aktivitätswerte z.B. für $N_{Cu \text{ flüssig}} = 0,21$ $a_{Cu} = 0,0416$ anstelle von $a_{Cu \text{ flüssig}} = 0,0384$ und an der Stelle $N_{Cu} = 0,28$ $a_{Cu} = 0,0667$ anstatt von $a_{Cu} = 0,0635$. Außerdem erhielte man für $960,5^{\circ}C$ bei $N_{Cu \text{ fest}} = 0,14$ $a_{Cu} = 0,0321$ anstelle von $a_{Cu} = 0,0283$ und bei $N_{Cu} = 0,16$ $a_{Cu} = 0,0406$ anstelle von $0,0357$ für den festen Bereich bzw. bei $N_{Cu} = 0,235$ für $a_{Cu} = 0,0387$ anstelle von $0,0387$ und bei $N_{Cu} = 0,255$ $a_{Cu} = 0,0461$ anstelle von $0,0429$ für den Bereich flüssiger Legierungen.

Die vorliegenden Betrachtungen für $Cu-Au-O$ stellen in erster Linie einen Beitrag zur Kenntnis heterogener Gleichgewichtssysteme dar, weiterhin zur Kenntnis der Methoden der Aktivitätsbestimmung in festen und flüssigen Legierungen.

Praktische Anwendbarkeit finden sie bei der Verzunderung von $(Cu-Au)$ -Legierungen. So wurde bei der experimentellen Untersuchung durch RAUB und ENGEL³⁶ in Übereinstimmung mit den Forderungen der vorliegenden Arbeit gefunden, daß sich auf einer Legierung mit 95 At% Au und 5 At% Cu nur CuO , nicht aber Cu_2O als Zunderphase bildet. Demgegenüber wird von KUBASCHEWSKI^{10,31} für die 95/5 und 90/10-Legierung die Cu_2O -Bildung als Grundlage der thermodynamischen Berechnung gewählt. Allgemeinere Betrachtungen über die Verzunderung von (Cu, Au) - und (Pt, Au) -Legierungen finden sich bei WAGNER³⁷. Das System $Cu-Au-O$ unterscheidet sich vom System $Cu-Pt-O$ durch das Auftreten niedrig schmelzender Legierungen sowie durch die Nichtbeteiligung von Goldoxiden an den Kupferoxidphasen. Über das System $Cu-Pd-O$ vgl.¹. In den drei Legierungspaaren $Cu-Au$, $Cu-Pt$ und $Cu-Pd$ liegen bezüglich der Kupferaktivität negative Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz vor. Dementsprechend finden sich auch in allen drei Systemen bei tieferen

* Ähnliche Temperaturabweichungen ergeben sich aus einer eingehenden Diskussion der übrigen Legierungssysteme bei W. MEIER.

³⁶ E. RAUB und M. ENGEL, Vorträge der Hauptversammlung der Deutsch. Ges. für Metallkunde (1938), S. 85 (Z. Metallkunde 1938).

³⁷ C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **103** (1956) 571.

Temperaturen als der Meßtemperatur Überstrukturbereiche. Sie besitzen ihre Maxima für $Cu-Au$ bei 390 bzw. 410°C, für $Cu-Pd$ bei 500 bzw. 600°C und für $Cu-Pt$ bei 645 bzw. 812°C (vgl.³⁰). Auf Einzelheiten dieser Zusammenhänge soll hier nicht eingegangen werden (vgl. SCHMAHL-SIEBEN³⁸).

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln aus dem Forschungsfonds des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

³⁸ N. G. SCHMAHL und P. SIEBEN, The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Volume I, National Physical Laboratory Symposium No. 9. London: Her Majesty's Stationery Office 1959. 2 K. p. 2 to 16.

Zur Wirkung von Alkali-Promotoren auf Eisenkatalysatoren

VIII. Mitteilung: Die Änderung des elektrischen Widerstandes von alkalifreien und alkalisierten Eisenfilmen bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid

Von

HERBERT KÖLBEL, ERNST SCHÖTTLE und HANS HAMMER*

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. Juli 1965)

Es wurde die Änderung des elektrischen Widerstandes von bei $5 \cdot 10^{-9}$ bis $1 \cdot 10^{-8}$ Torr aufgedampften Eisenfilmen mit Schichtdicken zwischen 50 und 100 Å bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid im Druckbereich zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ und 1 Torr und bei 0°, 21° und 50°C untersucht. Bei kleinen Belegungen (unterhalb von 10^{15} Molekülen/cm²) ist die Zunahme des Widerstandes relativ groß und irreversibel. Mit zunehmender Belegung werden die relativen Widerstandsänderungen kleiner und zum Teil reversibel.

Bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid an Eisenfilmen, auf die Kalium (ca. 2 Gew. %) aufgedampft worden war, nimmt der elektrische Widerstand zu. Die Widerstandsänderungen sind geringer als an reinen Eisenfilmen; im Gegensatz zu reinen Eisenfilmen ist die Zunahme des Widerstandes auch bei hohen Belegungen irreversibel.

1. Einleitung

In der vorangegangenen VII. Mitteilung¹ wurde über die Änderung des elektrischen Widerstandes von im Hochvakuum aufgedampften Eisenfilmen bei der Chemisorption von *Wasserstoff* an reinen und an alkalisierten Eisenfilmen und über die Problemstellung, die uns zu

* Anschriften: Prof. Dr. phil. H. KÖLBEL, Dr.-Ing. H. HAMMER, Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin, 1 Berlin 12, Hardenbergstr. 34; Dr.-Ing. E. SCHÖTTLE, jetzt: Schering AG., 1 Berlin 65, Müllerstr. 170.

¹ H. KÖLBEL, E. SCHÖTTLE und H. HAMMER, Z. physik. Chem. Neue Folge 46 (1965) 88.

diesen Messungen führte, berichtet. Die vorliegende Arbeit behandelt im Anschluß hieran die Meßergebnisse bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid bei 0° , 21° und 50°C an reinen und an alkalisierten Eisenfilmen².

2. Experimentelles

Die benutzte Vakuumapparatur zur Erzeugung eines Vakuums von $5 \cdot 10^{-9}$ Torr bis $1 \cdot 10^{-8}$ Torr, die Meßzelle, die Herstellung der Eisenfilme, die Methode der Alkalisierung durch Aufdampfen von metallischem Kalium und die Durchführung der Messungen wurden in der VII. Mitteilung¹ beschrieben. Die Eisenfilme wurden vor Beginn der Messungen bei 200°C eine Stunde lang getempert.

Das für die Messungen erforderliche sehr reine Kohlenmonoxid wurde durch thermische Zersetzung von Calciumoxalat bei 400°C in der Versuchsapparatur hergestellt (VII. Mitt.¹, Abb. 1, bei „CO“). Das Calciumoxalat war zuvor durch Umkristallisation gereinigt, im Hochvakuum bei 250°C entwässert und in Ampullen abgefüllt worden. Die Ampullen wurden in der Apparatur mit Hilfe eines glasumschmolzenen Eisenkerns, der durch einen Magneten bewegt werden konnte, zertrümmert. Vor Eintritt in die Meßzelle mußte das Kohlenmonoxid vier mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfallen passieren (loc. cit.¹, Abb. 1, „KF“).

3. Meßergebnisse und Diskussion

3.1 Messungen an alkalifreien Eisenfilmen

In der Abb. 1* ist der elektrische Widerstand R eines Eisenfilms von 117 \AA Dicke bei 0°C und verschiedenen Kohlenmonoxidbelegungen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Auf der rechten Ordinatenkala sind die relativen Widerstandsänderungen $\Delta R/R_0$ angegeben, bezogen auf den Widerstand R_0 des Films vor der Chemisorption. Bei $Z_1, Z_2 \dots$ usw. („Zugabe“) wurde Kohlenmonoxid aus dem Vorratsgefäß in die Meßzelle eingelassen. Die in Klammern beigefügten Zahlen geben die Größenordnung des Druckes bei der Gaszugabe in Torr an. Bei $A_1, A_2 \dots$ usw. („Abpumpen“) wurde die Meßzelle evakuiert. Die genauen Werte der Zugabedrucke und der sich bei der Chemisorption einstellenden Gleichgewichtsdrucke sind

* In den Abb. 1–4 sowie 7 und 8 ist Teil b jeweils die Fortsetzung von Teil a mit vergrößertem Ordinatenmaßstab.

² E. SCHÖTTLE, Dissertation, Techn. Universität Berlin, Inst. f. Techn. Chemie (1962).

in Tab. 1 enthalten. Im gesamten untersuchten Druckbereich von 10^{-5} bis 1 Torr wird der Filmwiderstand bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid erhöht^{3,4}.

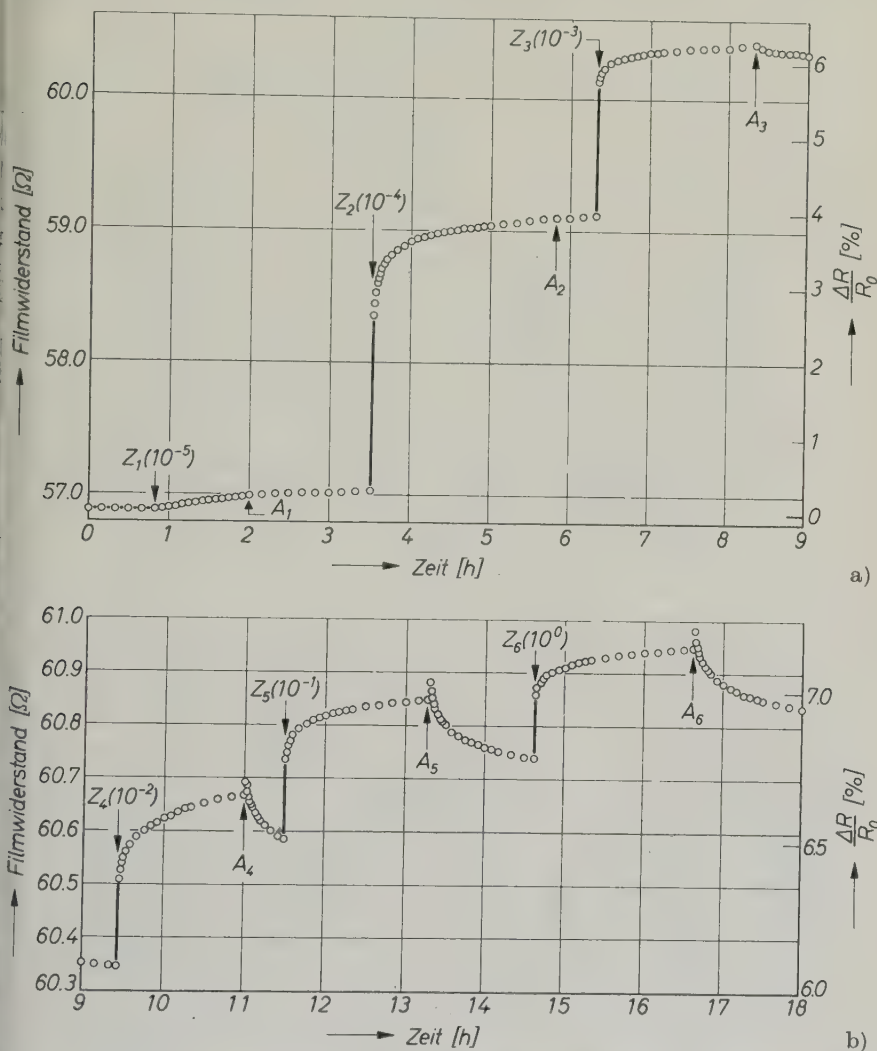


Abb. 1. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an einem Eisenfilm bei 0°C

³ P. ZWIETERING, H. L. T. KOKS und C. VAN HEERDEN, Phys. Chem. Solids 11 (1959) 18.

⁴ R. SUHRMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 351.

Nach einer Gaszugabe Z_i nimmt der Widerstand im allgemeinen in zwei Anteilen zu: Einer schnellen Widerstandszunahme schließt sich eine langsame an. Die zunächst ganz allmählich einsetzende

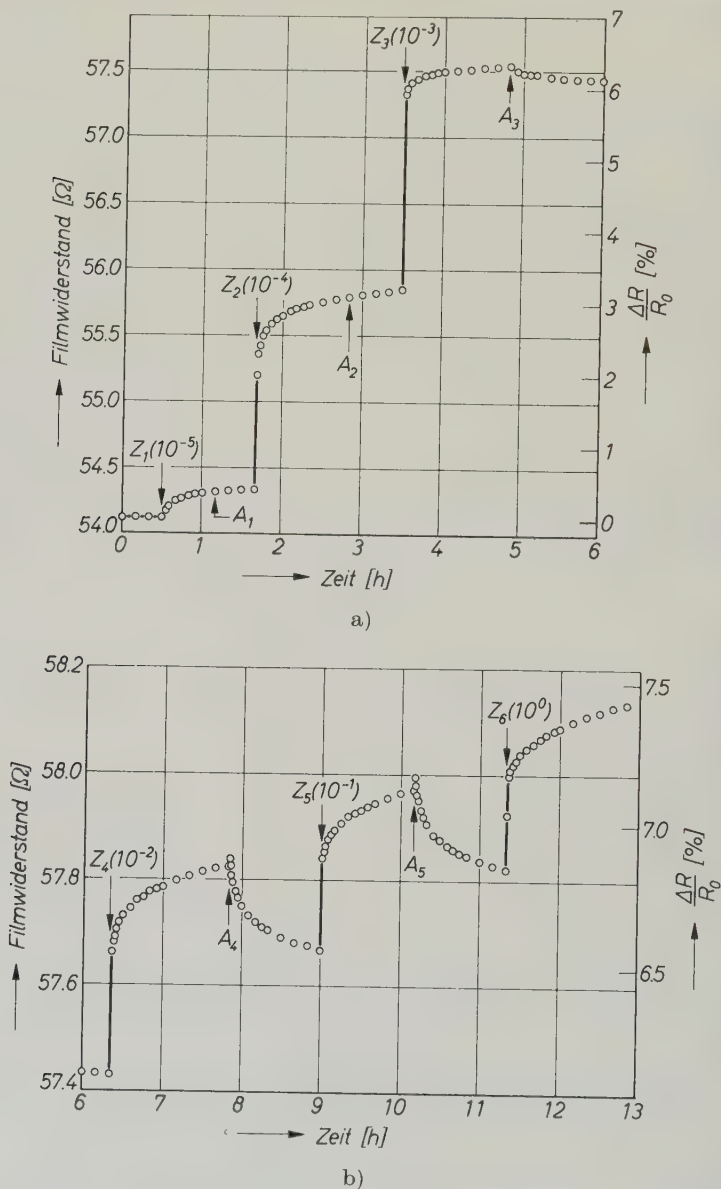
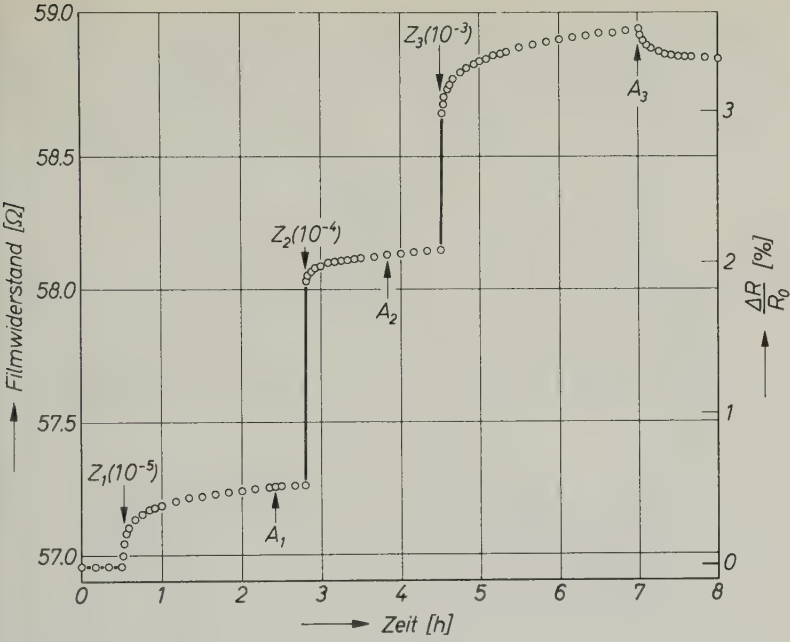
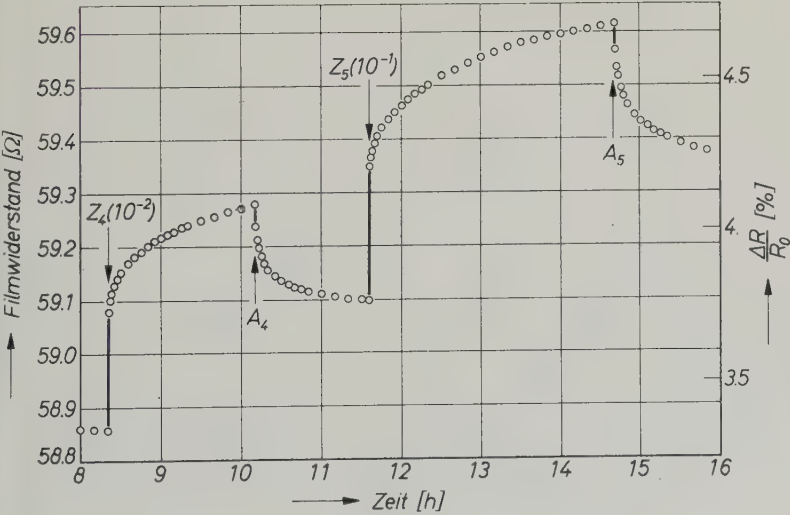


Abb. 2. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an einem Eisenfilm bei 0°C



a)



b)

Abb. 3. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an einem Eisenfilm bei 21°C

Widerstandszunahme bei Z_1 scheint bei dem niederen Druck durch die Diffusion des CO vom Vorratsgefäß zur Meßzelle gehemmt zu sein. Bei den nächst höheren Gaszugabedrucken (Z_2 und Z_3) steigt der Filmwiderstand stark an, wobei der Anteil der sich augenblicklich

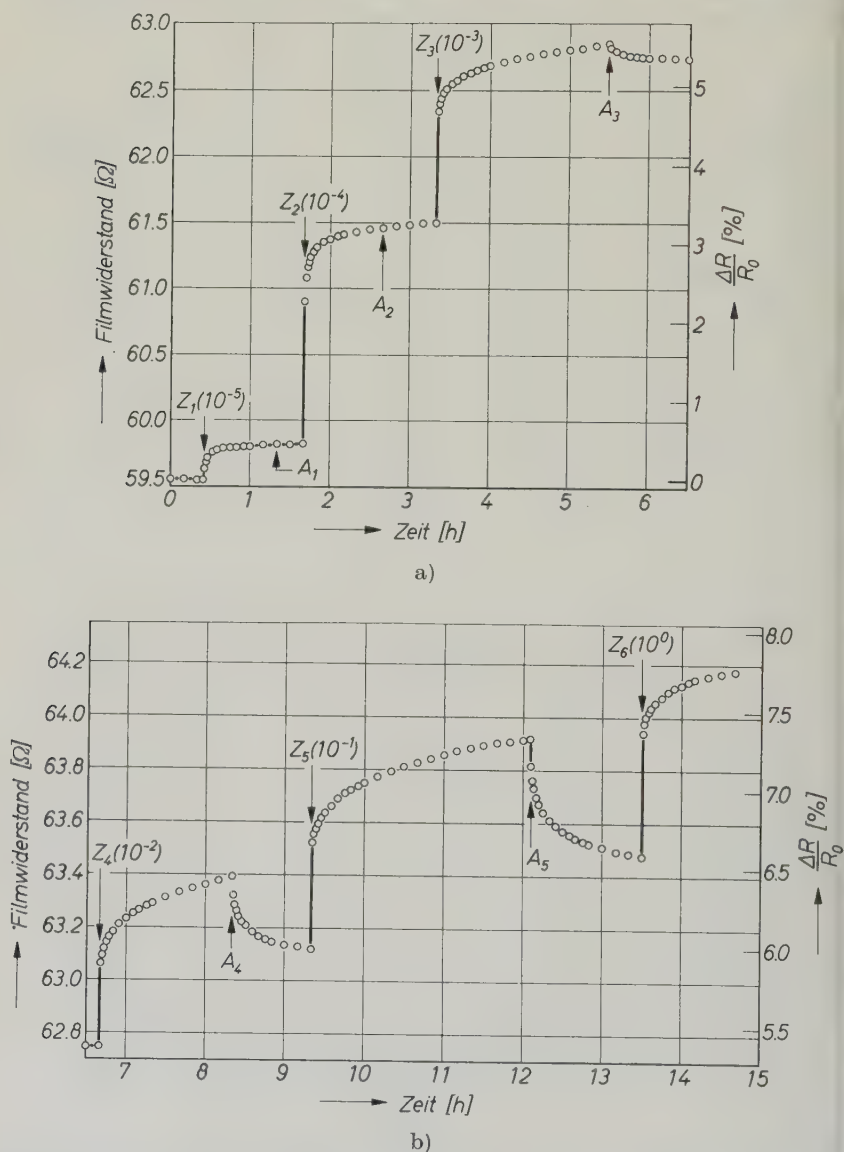


Abb. 4. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an einem Eisenfilm bei 50°C

einstellenden Widerstandsänderung den sich langsam einstellenden Anteil stark überwiegt. Während bei A_1 und A_2 durch Abpumpen des Kohlenmonoxids keine Auswirkung auf den Filmwiderstand festzustellen war, nimmt bei A_3 der Filmwiderstand ab.

Nach den nun folgenden Gaszugaben bei Z_4 , Z_5 und Z_6 werden mit ansteigendem Zugabedruck die relativen Widerstandsänderungen kleiner. Die schnellen Widerstandszunahmen treten fast nur noch in dem Umfange auf, in dem bei der vorangegangenen Evakuierung bei A_3 , A_4 und A_5 der Filmwiderstand abnahm. Die langsame Widerstandszunahme bleibt auch bei den höheren Zugabedruckten unverändert bestehen. Bei den Messungen bei 0°C nimmt der Filmwiderstand beim Abpumpen bei A_4 , A_5 und A_6 nicht sofort ab, sondern steigt erst etwas an und fällt dann nach einer Pumpzeit von 1 Minute stetig ab.

Man erkennt, daß mit zunehmender Oberflächenkonzentration des CO auf dem Eisenfilm die relativen Widerstandsänderungen abnehmen. Offensichtlich werden mit ansteigendem Bedeckungsgrad die CO -Moleküle weniger fest gebunden, was sich auch darin ausdrückt, daß der Filmwiderstand beim Abpumpen des CO teilweise reversibel abnimmt.

In Abb. 2 ist eine Messung mit CO bei 0°C an einem Eisenfilm dargestellt, an dem zuvor mit Wasserstoff gemessen worden war. Der Eisenfilm wurde nach der Messung mit Wasserstoff etwa 14 Stunden bei 150°C im Hochvakuum evakuiert und dann bei 0° mit CO belegt. Nach dem Meßergebnis mit Wasserstoff bei 50°C^1 war zu erwarten, daß der chemisorbierte Wasserstoff durch evakuieren bei 150°C wieder entfernt werden kann, so daß die Vorbelegung mit Wasserstoff auf die Meßergebnisse bei der CO -Chemisorption mit ihren relativ viel größeren Widerstandsänderungen keinen Einfluß hat. Ein Vergleich der Widerstandsänderungen hinsichtlich Größe und Richtung in Abb. 1 mit denen in Abb. 2 bestätigt dies (vgl. auch Abb. 5). Auf Grund dieses Ergebnisses wurden auch die Chemisorptionsmessungen mit CO bei 21°C (Abb. 3) und 50°C (Abb. 4) an Eisenfilmen durchgeführt, an denen bereits mit Wasserstoff gemessen worden war. Man erhält bei diesen höheren Temperaturen qualitativ das gleiche Bild wie bei der Chemisorption des CO bei 0°C . Im untersuchten Bereich des Zugabedruckes von 10^{-5} bis 1 Torr steigt der Filmwiderstand bei niedrigen Zugabedruckten stark an. Mit ansteigendem Belegungsgrad werden die Widerstandsänderungen kleiner. Nach der Gaszugabe bei Z_3 (10^{-3}) sowie nach allen folgenden Gaszugaben nimmt der Filmwiderstand beim Abpumpen des CO zum Teil reversibel ab (Tab. 2, 3 und 4).

Tabelle 1. Werte für die CO-Adsorption bei 0°C
 Filmgewicht $G = 1,01$ mg, Filmdicke $d = 117 \text{ \AA}$

p_z	p_{el}	p_a	v_{ad}	v_{irr}	$v_{irr+rev}$	$n_{irr+rev}$	n/cm^2	$\Delta R/R_0$	Θ
$2 \cdot 10^{-5}$	Klebv.		$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{15}$	$3,4 \cdot 10^{13}$	0,2	0,02
$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{16}$	$3,4 \cdot 10^{14}$	3,7	0,2
$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{15}$	6,1	0,9
$8,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{17}$	$2,9 \cdot 10^{15}$	6,6	1,6
$8,2 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$						6,9	
$7,9 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$						7,1	

Tabelle 2. Werte für die CO-Adsorption bei 0°C
 Filmgewicht $G = 0,78$ mg, Filmdicke $d = 90 \text{ \AA}$

p_z	p_{el}	p_a	v_{ad}	v_{irr}	$v_{irr+rev}$	$n_{irr+rev}$	n/cm^2	$\Delta R/R_0$	Θ
$2 \cdot 10^{-5}$	Klebv.		$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{15}$	$3,4 \cdot 10^{13}$	0,4	0,02
$1,5 \cdot 10^{-4}$	Klebv.		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{14}$	3,1	0,15
$8,8 \cdot 80^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{17}$	$1,7 \cdot 10^{15}$	6,3	0,9
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{17}$	$3,4 \cdot 10^{15}$	6,8	1,6
$8,1 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$						7,1	
$7,4 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$						7,3	

Tabelle 3. Werte für die CO-Adsorption bei 21°C
Filmgewicht $G = 0,79$ mg, Filmdicke $d = 92$ Å

p_z	p_{a1}	p_a	v_{ad}	v_{irr}	$v_{irr} + rev$	$n_{irr} + rev$	n/cm^2	$\Delta R/R_0$	Θ
$2 \cdot 10^{-5}$	Klebv.		$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{15}$	$3,4 \cdot 10^{13}$	0,5	0,02
$2,2 \cdot 10^{-4}$	Klebv.	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{16}$	$3,9 \cdot 10^{14}$	2,1	0,2
$9,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{15}$	3,4	0,8
$9,5 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{17}$	$2,9 \cdot 10^{15}$	4,0	1,5
$8,0 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$						4,5	

Tabelle 4. Werte für die CO-Adsorption bei 50°C
Filmgewicht $G = 0,77$ mg, Filmdicke $d = 89$ Å

p_z	p_{a1}	p_a	v_{ad}	v_{irr}	$v_{irr} + rev$	$n_{irr} + rev$	n/cm^2	$\Delta R/R_0$	Θ
$2 \cdot 10^{-5}$	Klebv.		$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{15}$	$3,4 \cdot 10^{13}$	0,4	0,02
$1,5 \cdot 10^{-4}$	Klebv.		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{14}$	3,2	0,15
$8,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{15}$	5,4	0,8
$8,8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{17}$	$2,5 \cdot 10^{15}$	6,3	1,4
$8,0 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$						7,1	
$8,5 \cdot 10^{-1}$	$8,2 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$						7,8	

Setzt man voraus, daß nur die in erster Schicht chemisorbierten CO -Moleküle irreversibel, die in den darauffolgenden Schichten reversibel gebunden werden, dann läßt sich die Filmoberfläche aus den irreversibel chemisorbierten Kohlenmonoxidemengen abschätzen. Für den irreversiblen Anteil ergab sich ein Mittelwert von $7,3 \text{ Ncm}^3$ bzw. $1,96 \cdot 10^{17}$ Molekülen für den Eisenfilm. Bei einem Flächenbedarf der CO -Molekel von $16,8 \text{ \AA}^2$ ⁵ erhält man eine Filmoberfläche von 329 cm^2 . Damit ergibt sich bei einer geometrischen Makrooberfläche von 101 cm^2 ein Rauigkeitsfaktor von 3, der gut mit den Werten in der Literatur^{6,7} übereinstimmt.

Bis zu einem Gaszugabedruck von etwa 10^{-3} Torr ist die monomolekulare Bedeckung noch nicht erreicht. Bei der schnellen Widerstandszunahme von Z_1 bis Z_3 treffen die CO -Moleküle auf eine weitgehend unbesetzte Filmoberfläche auf, wobei sie eine sehr feste Bindung eingehen. Das ist daran zu erkennen, daß der Filmwiderstand beim Evakuieren bei A_1 und A_2 sich nicht ändert. Nach den Untersuchungen von BAGG und TOMPKINS⁸ erhält man für die Adsorptionswärmen von Kohlenmonoxid an Eisenfilmen bis zu einem Bedeckungsgrad $\theta = 0,3$ einen Wert von 32 kcal/Mol . Bei höheren Bedeckungsgraden ($\theta > 0,3$) nimmt die Adsorptionswärme stark ab.

Nach der Gaszugabe bei Z_2 wird im allgemeinen ein Bedeckungsgrad von $\theta = 0,15-0,2$ erreicht. Es sind also noch ausreichend freie Oberflächenplätze vorhanden, um die gesamte zugegebene Gasmenge rasch zu binden, so daß sich nach kurzer Zeit ein konstanter Filmwiderstand einstellen müßte. Aus den Messungen geht jedoch hervor, daß sich der sprunghaften Widerstandszunahme eine langsame anschließt. Es ist nun angenommen worden, daß in den ersten 10 bis 15 Minuten der Antransport des Meßgases aus dem Vorratsgefäß zur Meßzelle eine Rolle spielt⁹. Da jedoch der Widerstand auch beim Evakuieren der Meßzelle zunimmt (vgl. Abb. 2 bei A_2), ist die gemessene Widerstandszunahme nicht durch Stofftransportvorgänge zu erklären; sie ist vielmehr wahrscheinlich auf die Oberflächendiffusion zurück-

⁵ P. H. EMMETT und S. BRUNAUER, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1553.

⁶ R. SUHRMANN, G. WEDLER und G. KRÜGER, Z. physik. Chem. Neue Folge **16** (1958) 132.

⁷ M. W. ROBERTS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **63** (1959) 745.

⁸ I. J. BAGG und F. C. TOMPKINS, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 1077.

⁹ R. SUHRMANN und G. WEDLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **10** (1957) 184.

zuführen^{10,11}: Die zunächst adsorbierten *CO*-Moleküle wandern von Stellen geringer zu Stellen größerer Adsorptionswärme, wobei der Widerstand ansteigt. Die Heterogenität der Oberfläche in bezug auf die verschiedenen kristallographischen Flächen und Richtungen mit unterschiedlichem Elektronenaustrittspotential¹² legt diesen Schluß nahe.

Nach CULVER, PRITCHARD und TOMPKINS¹³ bildet sich bei den Übergangsmetallen eine kovalente Chemisorptionsbindung unter Beteiligung unbesetzter *d*-Bahnen der Metallatome aus. Es entsteht eine Hybridbindung, die ihren Charakter mit steigender Belegung ändert. Nach den Infrarotuntersuchungen von EISCHENS¹⁴ bilden sich wahrscheinlich zwei verschiedene Bindungstypen aus: Bei niedriger Belegung eine *Brückenstruktur* mit Bindung des *C* an *Fe*, bei höherer Belegung eine *lineare Struktur* mit einer *C=Fe*-Bindung, was auch aufgrund von Untersuchungen über die Elektronenaustrittsarbeit¹⁵ vermutet werden kann. Offenbar entsteht bei *kleinen* Belegungen ($\theta \geq 0,2$) eine Chemisorptionsbindung, die eine sehr große Widerstandsänderung verursacht. Da diese Widerstandszunahme zum überwiegenden Anteil sofort eintritt, wie auch Messungen bei sehr tiefen Temperaturen gezeigt haben^{3,16}, kann man schließen, daß die Adsorptionswärmen bei diesem Belegungsgrad größer als die Aktivierungsenergie des Vorganges sind, d. h., die Chemisorption läuft scheinbar ohne Aktivierungsenergie ab.

Bei *höheren* Belegungen ($\theta > 0,2$) werden dagegen die raschen Widerstandsänderungen kleiner, und die langsamen nehmen anteilmäßig zu. Letztere werden offenbar durch aktivierte Chemisorption hervorgerufen.

Die mit ansteigendem Bedeckungsgrad schwächer werdende Chemisorptionsbindung führt schließlich zu reversiblen Widerstands-

¹⁰ R. SUHRMANN und G. WEDLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 748.

¹¹ D. D. ELEY, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 797.

¹² A. EBERHAGEN, Fortschr. Physik **8** (1960) 245.

¹³ R. CULVER, J. PRITCHARD und F. C. TOMPKINS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 741.

¹⁴ R. P. EISCHENS, S. A. FRANCIS und W. A. PLISKIN, J. phys. Chem. **60** (1956) 194.

¹⁵ H. KÖLBEL und W. K. H. MÜLLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67** (1963) 212.

¹⁶ R. SUHRMANN, G. WEDLER und HJ. HEYNE, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 345.

änderungen. Die in zweiter Schicht und nächst höheren Schichten chemisorbierten Moleküle üben nur geringe elektrostatische Kräfte aus¹³ und haben kaum einen Einfluß auf den Filmwiderstand.

Bei den verschiedenen Meßtemperaturen von 0°, 21° und 50°C treten in bezug auf die Größe der Widerstandszunahme bei vergleichbaren Zugabedrucken erhebliche Unterschiede auf. Das wird deutlich

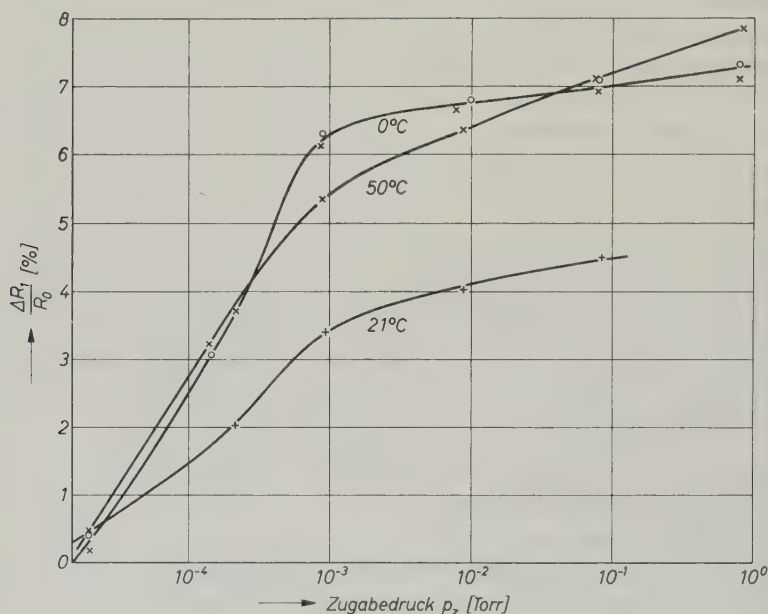


Abb. 5. Relative Widerstandsänderungen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei verschiedenen Temperaturen. (Kreise vgl. Abb. 1; Kreuze vgl. Abb. 2–4)

aus Abb. 5, in der die relativen Widerstandsänderungen $\Delta R_1/R_0$ in Abhängigkeit vom Zugabedruck aufgetragen sind. R_0 ist der Anfangswiderstand des Eisenfilmes, ΔR_1 sind die Widerstandsänderungen, die eine Stunde nach der jeweiligen Gaszugabe erreicht werden. Die Widerstandsänderungen bei 21°C sind wesentlich geringer als die bei 0°C, jedoch liegt die Kurve für 50°C überraschenderweise dicht bei der Kurve für 0°C.

Es kann vermutet werden, daß bei 50°C neben der Chemisorption des CO ein weiterer Chemisorptionsvorgang auf der Filmoberfläche stattfindet, der eine größere Widerstandsänderung hervorruft. Bei der Chemisorption von CO an alkalisierten, trägerfreien Eisenkatalysa-

toren wurde schon bei Zimmertemperatur¹⁷ bzw. bei Temperaturen zwischen 70 und 80°C^{18,19} CO_2 -Bildung beobachtet. Es ist daher anzunehmen, daß sich auf der Oberfläche bei 50°C die CO_2 -Bildung nach der BOUDOUARD-Reaktion

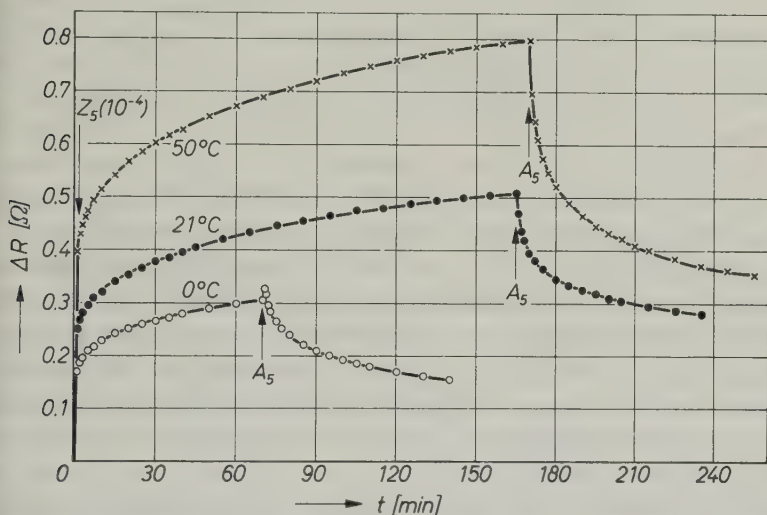
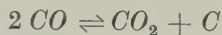


Abb. 6. Widerstandsänderungen für einen konstanten Zugabedruck (Z_5) von 0,1 Torr und beim Evakuieren (A_5) für die Temperaturen 0°, 21° und 50°C

bereits bemerkbar macht. Es ist bekannt, daß bei der Chemisorption von CO_2 an Nickelfilmen der elektrische Widerstand stärker zunimmt als bei der Chemisorption von CO ²⁰. KÖLBEL und GROSSER²¹ zeigten, daß dies auch an Eisenfilmen der Fall ist. Eigene Beobachtungen bei Versuchen zur Alkalisierung von Eisenfilmen mit Kaliumcarbonat, wobei durch thermische Zersetzung des K_2CO_3 Kohlendioxid entstand, zeigten ebenfalls, daß CO_2 unter starker Widerstandszunahme chemisorbiert wird. Die Messung des elektrischen Widerstandes wäre somit eine sensible Meßmethode, mit der die Temperatur bestimmt werden kann, bei der die BOUDOUARD-Reaktion einsetzt.

¹⁷ R. E. PROBST, S. MAYERSON und H. S. SEELIG, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 2115.

¹⁸ E. HOFMANN, Dissertation, Inst. f. Techn. Chemie, TU Berlin 1961.

¹⁹ G. PATZSCHKE, Diplomarb., Inst. f. Techn. Chemie, TU Berlin 1961.

²⁰ R. SUHRMANN, G. SCHWANDT und G. WEDLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **35** (1962) 47.

²¹ A. GROSSER, Diplomarb., Inst. f. Techn. Chemie, TU Berlin 1963.

Wenn der langsame Anteil der Chemisorption des CO von einer aktivierten Adsorption herrührt, müssen die zeitabhängigen Widerstandsänderungen mit steigender Temperatur stärker hervortreten. Das kommt in Abb. 6, in der die Widerstandsänderung für einen konstanten Zugabedruck von 0,1 Torr bei verschiedenen Temperaturen gegen die Zeit aufgetragen ist, deutlich zum Ausdruck. Auch beim Abpumpen sind die Widerstandsänderungen bei $0^\circ C$ am kleinsten und nehmen mit ansteigender Temperatur zu. Mit Erhöhung der Temperatur steigt der Anteil reversibel adsorbierter Moleküle an.

Bei der Chemisorption des CO an Eisen sind also in Abhängigkeit von der Belegung verschiedene Chemisorptionsvorgänge anzunehmen.

Bei kleinen Belegungen ($\theta \leq 0,2$) entsteht eine Chemisorptionsbindung, die eine sehr große Widerstandszunahme verursacht, sich zum überwiegenden Anteil sehr schnell, d. h. praktisch ohne Aktivierungsenergie, bildet und wahrscheinlich eine Brückenstruktur besitzt.

Bei höheren Belegungen ($\theta > 0,2$) werden dagegen die schnellen Widerstandsänderungen kleiner und die zeitabhängigen wachsen an. Diese werden durch einen aktivierten Chemisorptionsvorgang hervorgerufen. Es wird angenommen, daß in diesem Bereich die lineare Bindungsstruktur vorherrscht.

Eine eindeutige theoretische Begründung der Widerstandszunahme bei der Chemisorption von CO an Eisen kann z. Zt. noch nicht gegeben werden.

Nach dem einfachen Modell eines teilweisen (Polarisation) oder vollständigen (Ionisation) Elektronenüberganges wird der elektrische Widerstand erhöht, weil Leitungselektronen des Metalls zum Adsorbat übergehen oder in Richtung auf das Adsorbat beansprucht, mithin örtlich fixiert werden. Es würde folgen, daß Leitfähigkeitselektronen in Richtung vom Metall zum CO beansprucht werden bzw. das CO negativ polarisiert ist. Dies steht mit der Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit¹⁵ in Einklang.

Nach dem Demetallisierungsmodell wird der elektrische Widerstand erhöht, weil die Schichtdicke des Metallfilms abnimmt, wenn eine Oberflächenverbindung entsteht, die hier vom Typ der Carbonyle sein müßte, wobei die Metallkerne noch im Gitterverband stehen. Solche „Präcarbonyle“ wurden in den Diskussionen um den Reaktionsmechanismus der FISCHER-TROPSCH-Synthese erwähnt^{22,23}.

²² H. KÖLBEL in „Chemische Technologie“, hrsg. von K. WINNACKER und L. KÜCHLER, Bd. 3, S. 453, Carl Hanser Verlag, München 1959.

²³ H. PICHLER und H. BUFFLEB, Brennstoff-Chemie **21** (1940) 257, 273, 285.

Die Bildung einer Oberflächenverbindung infolge Chemisorption würde auch die Beweglichkeit der Elektronen im Metallfilm durch Veränderung der mittleren freien Weglänge und der Reflexionsbedingungen an der dem Gas zugewandten Grenze der Metallschicht herabsetzen.

Über das anteilige Ausmaß, mit dem die Chemisorption auf Elektronenkonzentration, Schichtdicke und Elektronenbeweglichkeit, von denen der elektrische Widerstand abhängt, einwirkt, kann aufgrund der vorliegenden Messungen nichts ausgesagt werden.

3.2 Messungen an alkalisierten Eisenfilmen

Die Abb. 7 enthält das Meßergebnis bei der Chemisorption von CO an einem alkalisierten Eisenfilm bei $0^\circ C$. Die Alkalisierung erfolgte durch Destillation von metallischem Kalium bei $50^\circ C$ in die Meßzelle. Insgesamt wurde eine Kaliummenge von $1,4 \cdot 10^{-5} g$ Kalium auf dem Eisenfilm niedergeschlagen, dabei sank der Filmwiderstand um etwa $1,5\%$ ab. Bei einem Filmgewicht von $9,25 \cdot 10^{-4} g$ Eisen entspricht das einem Alkaligehalt von etwa $1,5\%$. Macht man für die Abschätzung der noch freien Filmoberfläche die gleichen Voraussetzungen wie unter ¹ im einzelnen diskutiert, so erhält man eine Oberflächenbedeckung von ungefähr 45% .

Wie der Abb. 7 zu entnehmen ist, steigt der elektrische Widerstand des alkalisierten Eisenfilmes über den gesamten Druckbereich von 10^{-5} bis 10^{-1} Torr mit zunehmendem Druck stark an. Der Filmwiderstand nimmt nach der ersten Gaszugabe (Z_1) langsam zu und ist durch Evakuieren bei A_1 nicht beeinflussbar. Nach der Gaszugabe bei Z_2 und Z_3 folgt auf eine relativ große, spontan einsetzende Widerstandszunahme eine solche mit erheblichem Zeitbedarf. Bei den weiteren Zugabedruckten (Z_4 und Z_5) steigt der Filmwiderstand über längere Zeit nur noch wenig an. Durch Abpumpen des Kohlenmonoxids aus der Meßzelle bei A_2 ändert sich der Filmwiderstand nicht, bei A_3 , A_4 und A_5 wird die zeitabhängige Widerstandszunahme durch das Evakuieren vermindert, oder es stellt sich wie bei A_4 und A_5 ein konstanter Widerstandswert ein. Zu dem gleichen Ergebnis führte die Messung mit Kohlenmonoxid bei $21^\circ C$, wie in Abb. 8 dargestellt wurde. Die relativ große zeitabhängige Widerstandszunahme bei hohen Belegungen in Abb. 8b geht beim Abpumpen bei A_3 , A_4 und A_5 in einen zur Abszisse nahezu parallel verlaufenden Kurventeil über. Gegenüber den Meßergebnissen über die Chemisorption von CO an

reinen Eisenfilmen (Abb. 1 bis 6) ist an alkalisierten Eisenfilmen die Widerstandszunahme auch bei hohen Oberflächenbelegungen irreversibel (Tab. 5 und 6).

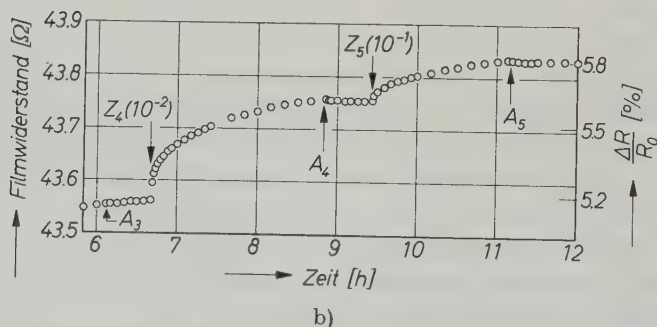
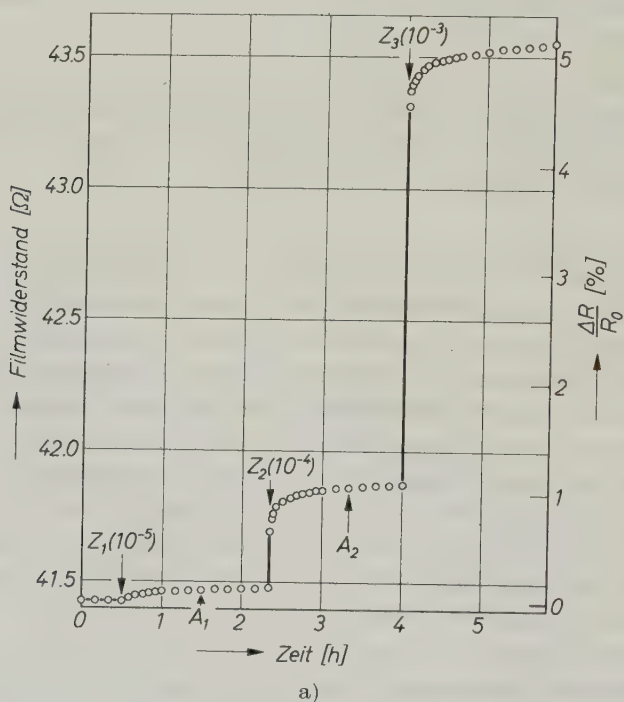


Abb. 7. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an einem alkalisierten Eisenfilm bei 0°C

Das zeigt besonders deutlich die Abb. 9, in der die Widerstandsänderungen der reinen und der alkalisierten Eisenfilme beim Abpumpen des CO gegen die Zeit aufgetragen sind. Es sind hier die Abpump-

kurven gegenübergestellt, die sich beim Evakuieren der Meßzelle gemäß der Kurvenbezeichnung A_4 in den Abb. 2b, 3b bzw. 7b und 8b ergeben.

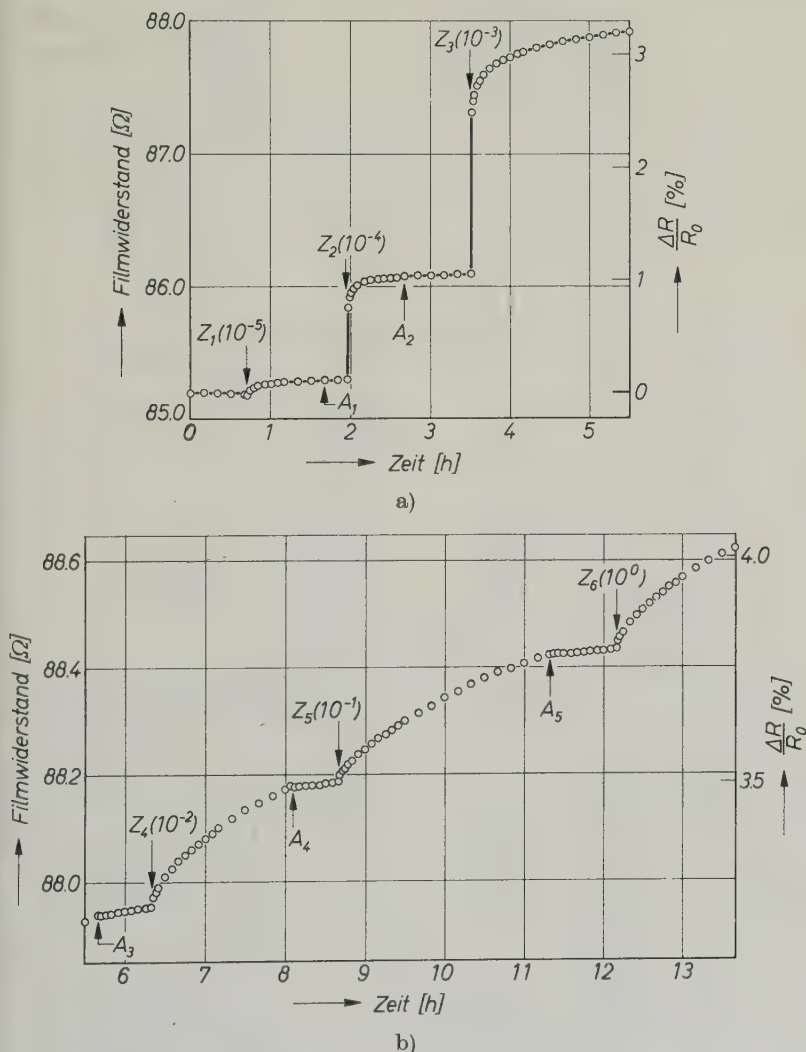


Abb. 8. Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an einem alkalisierten Eisenfilm bei 21 °C

Bei den alkalisierten Eisenfilmen ist beim Abpumpen des CO bei 0 °C keine Änderung und bei 21 °C ein schwacher Anstieg des Filmwiderstandes festzustellen. Demgegenüber nimmt der Filmwiderstand

Tabelle 5. Werte für die *CO-Adsorption* bei 0°C
 Filmgewicht $G = 0,93$ mg, Filmdicke $d = 107 \text{ \AA}$
 Kaliummenge $= 1,4 \cdot 10^{-5}$ g

p_z	p_{el}	p_a	v_{ad}	v_{irr}	$v_{irr} + v_{ev}$	$n_{irr} + v_{ev}$	n/cm^2	$\Delta R/R_0$
$2,7 \cdot 10^{-5}$	Klebv.		$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{15}$	$4,4 \cdot 10^{13}$	0,1
$1,5 \cdot 10^{-4}$	Klebv.		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{16}$	$2,9 \cdot 10^{14}$	1,1
$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{15}$	5,1
$8,8 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{17}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	5,5
$7,8 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$						5,8

Tabelle 6. Werte für die *CO-Adsorption* bei 21°C .
 Filmgewicht $G = 0,47$ mg, Filmdicke $d = 54 \text{ \AA}$
 Kaliummenge $= 1,1 \cdot 10^{-5}$ g

p_z	p_{el}	p_a	v_{ad}	v_{irr}	$v_{irr} + v_{ev}$	$n_{irr} + v_{ev}$	n/cm^2	$\Delta R/R_0$
$2 \cdot 10^{-5}$	Klebv.		$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{15}$	$3,4 \cdot 10^{13}$	0,1
$1,5 \cdot 10^{-4}$	Klebv.	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{14}$	1,0
$1,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{15}$	3,1
$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{15}$	3,4
$8,2 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$						3,5

bei den reinen Eisenfilmen stark ab. Das bedeutet, daß die langsam ablaufende Chemisorption des CO in Gegenwart von Kalium irreversibel ist. Das CO geht an alkalisierten Eisenfilmen eine festere Chemisorptionsbindung ein, wie auch bei kalorimetrischen Messungen²⁴ und Messungen der Elektronenaustrittsarbeit in Gegenwart von Alkali¹⁵ gefunden wurde. Zu diesem Ergebnis führten auch die informativischen Oxydationsversuche einiger mit CO vorbelegter Eisenfilme bei $50^\circ C$ und bei einem Sauerstoffdruck von 0,1 Torr. Dabei wurde beobachtet, daß die nicht alkalisierten Eisenfilme wesentlich schneller und stärker oxydiert wurden als die alkalisierten Eisenfilme. Das

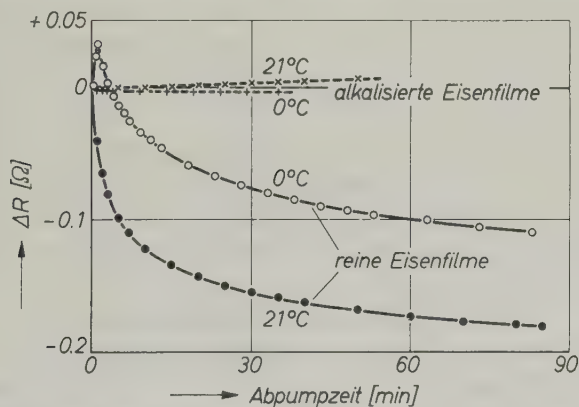


Abb. 9. Widerstandsänderungen beim Abpumpen des Kohlenmonoxids an reinen und an alkalisierten Eisenfilmen bei 0° und $21^\circ C$

chemisorbierte CO muß bei der Oxydation der Eisenfilme durch Sauerstoff verdrängt werden. Diese Verdrängungsreaktion läuft um so langsamer ab, je fester das CO am Eisenfilm haftet.

Bei allen Alkalisierungsversuchen wurde festgestellt, daß Kalium die Leitfähigkeit der Eisenfilme stark erhöht. Das läßt sich mit der leichten Ionisierbarkeit des Kaliums bzw. mit einem weitgehenden Elektronenübergang vom Kalium zum Eisen erklären. Da nun das CO -Molekül bei der Chemisorption an Eisen offenbar Elektronen beansprucht, läßt sich die festere Oberflächenbindung an alkalisiertem Eisen vielleicht auf eine Elektronen-Donatorfunktion des Kaliums zurückführen.

Wenn aber das einzelne CO -Molekül fester an die alkalisierte Eisenoberfläche gebunden wird, so müßten die insgesamt auftretenden

²⁴ H. KÖLBEL und H. HAUBOLD, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65** (1961) 421.

Widerstandsänderungen zunehmen. Dies ist jedoch nicht der Fall. In Abb.10 sind die relativen Widerstandsänderungen $\Delta R_1/R_0$ gegen den Zugabedruck für die Meßtemperaturen von 0° und 21°C der reinen und der alkalisierten Eisenfilme aufgetragen. R_0 ist der Anfangswiderstand, ΔR_1 ist wieder die Widerstandsänderung, die sich nach einer Stunde nach der jeweiligen Gaszugabe einstellt. Der Abb.10 ist zu entnehmen, daß die relativen Widerstandsänderungen bei den alkalisierten Eisenfilmen kleiner sind als bei den reinen Eisenfilmen.

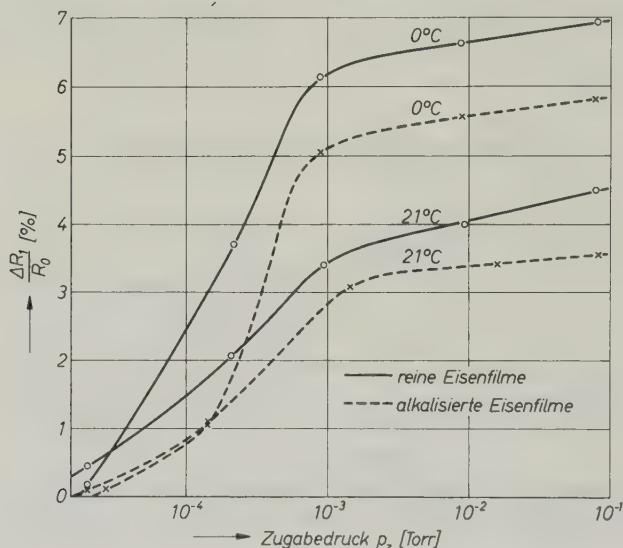


Abb.10. Relative Widerstandsänderungen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an reinen und an alkalisierten Eisenfilmen bei 0° und 21°C

Das würde der Feststellung, daß Kalium eine festere Oberflächenbindung zwischen CO und Fe bewirkt, widersprechen. Stellt man jedoch in Rechnung, daß bei den alkalisierten Eisenfilmen die Oberfläche etwa zur Hälfte durch Kalium abgedeckt ist, so ergeben sich pro Flächeneinheit erheblich weniger $\text{Fe}=\text{CO}$ -Bindungen, wodurch die geringeren Widerstandsänderungen zustande kommen. Es ist jedoch mit der teilweisen Abdeckung der Filmoberfläche durch Kalium nicht zu erklären, daß auch bei sehr kleinen CO -Belegungen, wenn noch ausreichend freie Oberflächenplätze vorhanden sind, an alkalisierten Eisenfilmen geringere Widerstandsänderungen auftreten als an reinen Eisenfilmen. Offensichtlich spielt hier noch ein weiterer Einfluß eine Rolle: Die Oberflächen von Metallen sind in der Regel

polykristallin aufgebaut. Die verschiedenen Kristallflächen unterscheiden sich in ihren Elektronenaustrittsarbeiten und wirken somit unterschiedlich auf die elektronische Wechselwirkung bei der Gasadsorption¹². So wird beispielsweise die Bildung von entgegengesetzt polarisiertem Wasserstoff bei dessen Adsorption an Übergangsmetallen auf die Existenz verschieden aktiver Zentren auf der Filmoberfläche zurückgeführt^{25,26}. Bei der Adsorption von Atomen oder Molekülen an einer reinen Metalloberfläche werden zunächst die aktivsten Bereiche besetzt, wobei die elektronischen Wechselwirkungen am stärksten auftreten. Diese Vorstellung wird durch die starke Abnahme der Adsorptionswärmen bereits bei sehr kleinen Belegungsdichten gestützt²⁷. Es ist nun anzunehmen, daß bei der Alkalisierung in erster Linie die aktivsten Oberflächenstellen von Kalium besetzt werden und damit für eine feste $Fe=CO$ -Chemisorptionsbindung verlorengehen. Die noch freien Oberflächenplätze sind aber in bezug auf die Chemisorption weniger aktiv, so daß auch die elektronischen Wechselwirkungen und damit die Widerstandsänderungen an alkalisierten Eisenfilmen bei kleinen Belegungsdichten kleiner sind als an reinen Eisenfilmen. Die Alkalisierung der Eisenfilme hat nach dieser Deutung bei *kleinen* Belegungen einen hemmenden Einfluß auf die Chemisorption von CO infolge der Blockierung aktiver Bereiche durch Kalium, bei *großen* Belegungen wird dagegen die Festigkeit der $Fe=CO$ -Bindung durch den Elektronen-Donator-Effekt des Kaliums so weit verstärkt, daß die Widerstandszunahme im Gegensatz zu den reinen Eisenfilmen irreversibel abläuft.

3.3 Zum Wirkungsmechanismus des Kaliums als energetischer Promotor in Eisenkatalysatoren für die FISCHER-TROPSCH-Synthese

Es soll im folgenden versucht werden, aus den Meßergebnissen einige Hinweise auf den Wirkungsmechanismus des Kaliums als Promotor in Eisenkatalysatoren bei der CO -Hydrierung zu gewinnen.

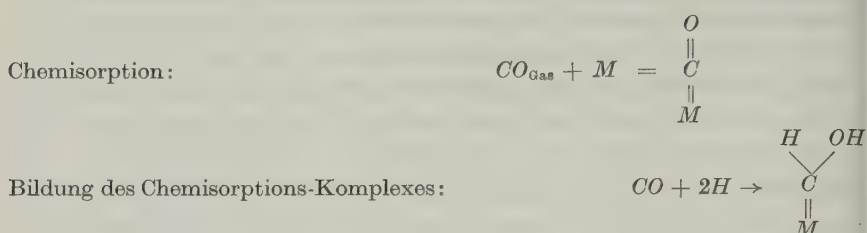
In Tab. 7 ist der von STORCH, GOLUMBIC und ANDERSON²⁸ vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der FISCHER-TROPSCH-Synthese

²⁵ R. SUHRMANN, G. WEDLER und D. SCHLIEPHAKE, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 128.

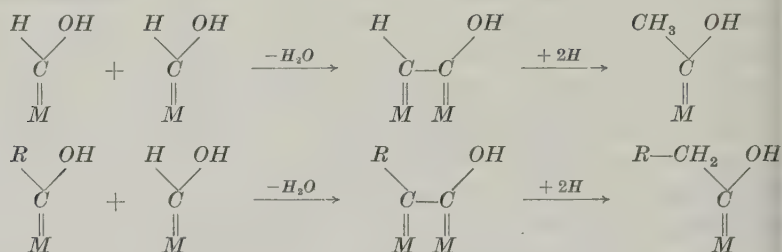
²⁶ W. M. H. SACHTLER, und G. J. DORGELO, Proc. 4th Intern. Congr. on Elektr. Microscopy, Berlin 1958, Springer-Verlag 1960.

²⁷ O. BEECK, Advances in Catalysis **II** (1950) 161.

²⁸ H. H. STORCH, N. GOLUMBIC und R. B. ANDERSON, "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses", John Wiley, New York 1951.

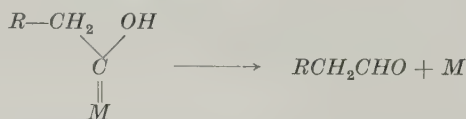
Tabelle 7. *Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese nach H. Storch, N. Golumbic und R. B. Anderson*²⁸Bildung geradkettiger aliphatischer Verbindungen (M = Metall des Katalysators)

Kettenwachstum:

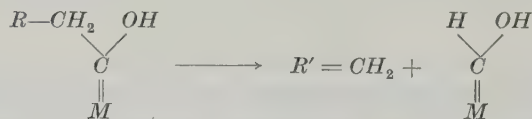


Kettenbruch:

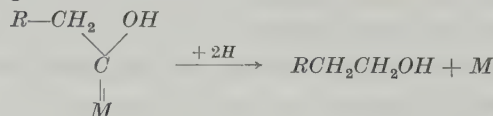
a) Desorption unter Umlagerung



b) Zerfall



c) Hydrierung



formuliert. Ausgehend von primären $[COH_2]$ -Chemisorptionskomplexen wachsen die Kohlenstoffketten der entstehenden Kohlenwasserstoffe durch alternierende Kondensation und Hydrierung schrittweise an.

In der vorliegenden und in der vorigen Mitteilung¹ wurde versucht, die Ergebnisse mit Hilfe der einfachen Vorstellungen zu deuten, wonach der elektrische Widerstand ansteigt, weil die Zahl der beweglichen Elektronen durch örtliche Fixierung bei der Chemisorption ganz allgemein gemindert wird, und wonach er bei höheren Belegungen von Wasserstoff dann wieder absinkt, weil Protonen gebildet werden, die Elektronen zur Leitung zur Verfügung stellen. Mit Messungen der Elektronenaustrittsarbeit¹⁵ steht die Vorstellung in Einklang, daß im Bereich der für die heterogen-katalytische Reaktion maßgeblichen reversiblen Chemisorption *negativ* polarisierte *CO*-Moleküle und *positive* *H*-Atome an der Oberfläche vorliegen. Dies macht den Effekt der Erhöhung der adsorbierten Mengen bei simultaner Adsorption im Vergleich zur Adsorption der separaten Komponenten verständlich²⁹, und es ist leicht, sich vorzustellen, daß diese Partner zu dem in Tab. 7 postulierten, durch Desorptionsmessungen experimentell wahrscheinlich gemachten³⁰ Chemisorptionskomplex [*HCOH*] zusammentreten.

Ist *Kalium* in der Oberfläche des Eisenkatalysators anwesend, so sollte das Kalium, das leicht Elektronen an das Eisen abgibt, die Bindung des *CO* begünstigen und die Bildung von *H*⁺ zurückdrängen; dies wurde in der Tat, wie in dieser und in der vorigen Mitteilung¹ berichtet, gefunden. Wird jedoch die Konzentration von *H*⁺ durch den Promotor gegenüber dem alkalifreien Kontakt zurückgedrängt und gleichzeitig die Bindung des *CO* an den Kontakt gefestigt, so wird das während der Synthese sich einstellende stationäre Gleichgewicht zwischen den Wachstumsschritten an den über *Fe=C*-Bindungen am Kontakt haftenden, wachsenden Kohlenstoffketten einerseits und den Kettenabbruchsreaktionen durch Hydrierung andererseits zugunsten der Wachstumsschritte verschoben. Gleichzeitig wird die sekundäre Hydrierung primär gebildeter Olefine und sauerstoffhaltiger Produkte, insbesondere die Methanbildung, zurückgedrängt (Tab. 7).

Dies steht in voller Übereinstimmung mit der technischen Erfahrung: Durch Alkalisierung der Eisenkatalysatoren wird die Synthese höherer ungesättigter und sauerstoffhaltiger Aliphaten ermöglicht³¹.

²⁹ H. KÖLBEL, G. PATZSCHKE, H. HAMMER, Brennstoff-Chemie, (im Druck).

³⁰ H. KÖLBEL, G. PATZSCHKE, H. HAMMER, Z. physik. Chem. Neue Folge, (im Druck).

³¹ F. FISCHER und H. TROPSCH, in F. FISCHER, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 10 (1932) 333.

Legt man für die Deutung des Widerstandsverhaltens der Eisenfilme die Vorstellung der Schichtdickenänderung infolge Demetallisierung der Oberfläche zugrunde, so ist eine Deutung des Promotoreffektes auf die Selektivität bisher nicht möglich.

Die Extrapolation auf die Verhältnisse bei der Synthesetemperatur (um 230°C) ist zwar unsicher, wir konnten jedoch bei Versuchen an Pulverkatalysatoren (alkalisierten Eisenfällungskontakten) bereits bei 35°C die Bildung kleiner Mengen von Kohlenwasserstoffen massenspektrometrisch nachweisen²⁹; das heißt, daß schon im Temperaturbereich der hier mitgeteilten Messungen die FISCHER-TROPSCH-Synthese abläuft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der MAX-BUCHNER-Forschungsstiftung und der Berliner Verwaltungsstelle für ERP-Mittel danken wir für finanzielle Förderung. Herrn Prof. Dr. R. SUHRMANN und Herrn Prof. Dr. G. WEDLER danken wir für wertvolle Ratschläge und Hinweise.

Erklärung der vorkommenden Symbole

p_z = Zugabedruck (Torr), entspricht dem Druck im Vorratsgefäß V_2 mit angeschlossener Meßzelle MZ bei gekühlten Kühlfallen KF_2^1 .

p_{nl} = Gleichgewichtsdruck (Torr), entspricht dem Druck, der sich bei den Adsorptionsmessungen einstellt.

p_a = Druck (Torr) im Vorratsgefäß V_2 nach dem Zurückpumpen des Meßgases aus der Meßzelle MZ in das vorher evakuierte Vorratsgefäß V_2 .

v_{ad} = vom Eisenfilm adsorbierte Gasmenge (Nccm), n -te Zugabe.

v_{irr} = irreversibel adsorbierter Anteil der n -ten Zugabe (Nccm)

$v_{irr + rev}$ = insgesamt adsorbierte Gasmenge nach der n -ten Zugabe (Nccm), d. h. Summe von v_{irr} bis zur $(n-1)$ ten Zugabe plus v_{ad} , n -t Zugabe

$\frac{\Delta R}{R_0}$ = relative Widerstandsänderungen ($\%$), bezogen auf den Anfangswiderstand R_0

$n_{irr + rev}$ = Anzahl der vom Eisenfilm irreversibel und reversibel adsorbierter Moleküle

n/cm^2 = Anzahl der irr. und rev. adsorbierten Moleküle pro cm^2 Makrooberfläche

Θ = Bedeckungsgrad (bezogen auf monomolekulare Schicht)

Zur Temperaturabhängigkeit der Molwärme und der magnetischen Suszeptibilität von Fe_2O_3 — Cr_2O_3 -Mischkristallen

Von

A. KNAPPWOST, H. LECHERT und W. GUNSSER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 14. August 1965)

An Mischkristallen des Systems Fe_2O_3 — Cr_2O_3 wurde zwischen 80 und 320°K die Abhängigkeit der Molwärme von der Temperatur untersucht. Die Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten Anomalien ist dieselbe wie die der Wendepunkte im Temperaturverlauf der reziproken magnetischen Suszeptibilität, die in einer früheren Untersuchung als NÉEL-Punkte gedeutet worden waren.

Das Konzentrationsverhalten der NÉEL-Temperaturen wird mit einer Entkopplung des magnetischen Cr_2O_3 -Gitters durch die eingebauten Eisen-Ionen erklärt. Unsere Untersuchungen ergaben, daß die magnetische Struktur des Fe_2O_3 schon bei Konzentrationen von ca. 20 Mol% dem Mischkristallsystem ihr Gepräge gibt. Mit den Ergebnissen von Neutronenbeugungsuntersuchungen besteht gute Übereinstimmung.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität sowie einiger anderer magnetischer Eigenschaften deuten darauf hin, daß sowohl beim Chromoxid als auch bei α -Eisenoxid in bestimmten Temperaturbereichen eine Ordnung der Kationenspins im Kristallgitter existiert. Obwohl beide Oxide im gleichen (rhomboedrischen) Gitter kristallisieren, weichen sie in ihrem magnetischen Temperaturverhalten stark voneinander ab.

Chromoxid ist bei Zimmertemperatur antiferromagnetisch. Seine NÉEL-Temperatur wurde von verschiedenen Autoren aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen¹⁻⁴ sowie aus der Temperatur-

¹ K. HONDA und T. SOANE, Sci. Rep. Tôhoku. Imp. Univ. **3** (1914) 134.

² G. FOËX und M. GRAFF, C. R. Acad. Sci. (Paris) **209** (1939) 160.

³ T. R. MC. GUIRE, E. J. SCOTT und F. H. GRANNIS, Physic. Rev. **102** (1956) 1000.

⁴ A. KNAPPWOST und W. GUNSSER, Z. physik. Chem. Neue Folge **21** (1959) 306.

abhängigkeit der magnetischen Resonanzabsorption^{4,5} zu ca. 45°C bestimmt.

Ein komplizierteres Verhalten zeigt das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁶⁻⁸. Dem Antiferromagnetismus überlagert sich dort im Temperaturbereich von ca. -23°C bis ca. 680°C ein schwacher Ferromagnetismus, den man nach NÉEL⁶ auch als „parasitischen Ferromagnetismus“ bezeichnet. Die Temperatur, unterhalb der dieser Ferromagnetismus verschwindet, wird MORIN-Temperatur⁹ genannt. Nach NÉEL⁶ ist der MORIN-Punkt durch eine

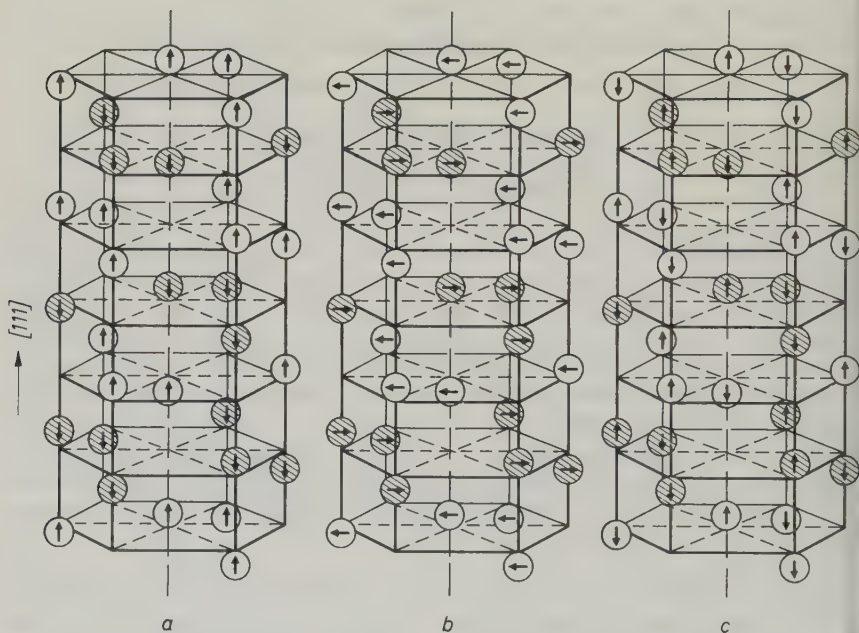


Abb. 1. Magnetische Spin-Konfigurationen. a) von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ unterhalb des MORIN-Punkts; b) von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oberhalb des MORIN-Punkts; c) des Cr_2O_3 . (Die Schraffierung eines Teils der Gitterpunkte soll nur der Verdeutlichung der Anordnung dienen)

Änderung der Spin-Richtung der Fe^{3+} -Ionen gekennzeichnet, die im Bereich des parasitischen Ferromagnetismus in der (111)-Ebene, unterhalb -23°C dagegen in der [111]-Richtung liegt. Es zeigte sich

⁵ A. KNAPPWOST und W. GUNSSER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67** (1963) 588.

⁶ L. NÉEL, Ann. Physik **4** (1949) 249.

⁷ L. NÉEL und R. PAUTHENET, C. R. Acad. Sci. (Paris) **234** (1952) 2172.

⁸ S. T. LIN, Physic. Rev. **116** (1959) 1447.

⁹ F. J. MORIN, Physic. Rev. **78** (1950) 819.

ferner, daß zwischen einem anisotropen und einem isotropen parasitischen Ferromagnetismus unterschieden werden muß. Die Ursache dieses Ferromagnetismus scheint noch nicht völlig geklärt zu sein.

Neutronen-Beugungsversuche^{10,11} haben die Vorstellung über die Spinanordnung in den beiden Oxiden bestätigt. Auch die Umorientierung der Spins am MORIN-Punkt konnte mit diesem Verfahren nachgewiesen werden. Die Spins der Chrom-Ionen im Chromoxid sind in einer $+-+--$ -Folge längs der $[111]$ -Achse ausgerichtet, während sie im Falle des α - Fe_2O_3 in der Folge $++--$ geordnet sind¹¹.

Das Verhalten der beiden Oxide läßt Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften am Mischkristall-System Fe_2O_3 — Cr_2O_3 besonders interessant erscheinen.

POUILLARD¹² hat die Konzentrationsabhängigkeit der Temperatur untersucht, bei welcher der parasitische Ferromagnetismus der Mischkristalle in Paramagnetismus übergeht. Danach nimmt dieser Umwandlungspunkt vom reinen Fe_2O_3 bis zu einer Konzentration von etwa 20 Mol-% Fe_2O_3 von 680 °C auf etwa 200 °C ab. Ähnliche Ergebnisse hatten schon früher CHAUDRON und FORESTIER¹³ bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit einer Anomalie im Temperaturverlauf der thermischen Ausdehnungskoeffizienten erhalten. LI¹⁴ hat später dieses Phänomen in einer theoretischen Arbeit behandelt.

In einer früheren Arbeit über das System Fe_2O_3 — Cr_2O_3 (KNAPPWOST und GUNSSER⁵) wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Resonanzabsorption sowie der magnetischen Suszeptibilität von Mischkristallen zwischen 0 und 20 Mol-% Fe_2O_3 untersucht. Es zeigte sich, daß die NÉEL-Temperaturen mit wachsender Fe_2O_3 -Konzentration stark abfallen und bei 20 Mol-% Fe_2O_3 eine Temperatur von ca. —120 °C erreichen. Wir haben zunächst diese magnetischen Messungen auf Proben von 20, 22, 24, 26, 28 und 30 Mol-% Fe_2O_3 erweitert¹⁵. Da die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität für die Proben mit ungefähr 20 Mol-% Fe_2O_3 sehr gering ist und deshalb die NÉEL-Temperaturen schwer festzulegen sind, haben wir außerdem für einige Proben die Temperaturabhängigkeit der Molwärme untersucht.

¹⁰ B. N. BROCKHOUSE, J. chem. Physics **21** (1953) 961.

¹¹ C. G. SHULL, W. A. STRAUSSER und E. O. WOLLAN, Physic. Rev. **83** (1951)

¹² E. POUILLARD, Ann. Chimie **5** (1950) 164.

¹³ G. CHAUDRON und F. FORESTIER, C. R. Acad. Sci. (Paris) **160** (1925) 1264.

¹⁴ Y. Y. LI, Physic. Rev. **102** (1956) 1015.

¹⁵ A. KNAPPWOST, W. GUNSSER und H. P. SCHMIEDEL, Naturwissenschaften

Bekanntlich zeigt der Temperaturverlauf der Molwärme an NÉEL-Punkten und zum Teil auch an anderen magnetischen Umwandlungspunkten gut erkennbare Anomalien vom Typ eines λ -Überganges. Diese Anomalien rühren davon her, daß beim Überschreiten des NÉEL-Punktes die Austauschenergie Anlaß zu einem Beitrag zum Wert der spezifischen Wärme liefert.

Experimentelles

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit Hilfe unserer Kraftmethode¹⁶ durchgeführt. Die verwendete Anordnung ist in¹⁷ beschrieben.

Zur Bestimmung des Temperaturverlaufs der Molwärme haben wir mit zwei verschiedenen Apparaturen (Abb. 2) gearbeitet. Als Kalorimeter haben wir anfangs ein zylindrisches Silbergemäß von 14 mm Durchmesser und 8 mm Höhe benutzt. Der Deckel des Gefäßes, der je nach der verwendeten Substanzmenge verschieden tief eingesetzt werden konnte, wurde mit den Lötstellen von zwei hintereinandergeschalteten Kupfer-Konstantan-Thermoelementen versehen. Mit Hilfe dieser Thermoelemente konnte die Temperaturdifferenz gegen ein innen gut verspiegeltes Kupfergemäß gemessen werden, in dem wir das Kalorimeter aufhängten. Die Bestimmung der Thermospannung erfolgte direkt mit einem spannungsempfindlichen Galvanometer (Ruhstrat KSG 8).

Die Temperatur des Kupfergemäßes wurde mit einem Manganin-Konstantan-Thermoelement gemessen.

Das Kupfergemäß hing in einem zweiten evakuierbaren Gefäß. Dieses war von einem heizbaren Aluminiumblock umgeben, auf den wir ein Kupferrohr aufgeschrumpft hatten, das am unteren Ende mehrere Zentimeter überstand. Die gesamte Anordnung befand sich in einem großen DEWAR-Gefäß. Durch verschieden tiefes Eintauchen des überstehenden Rohrendes in flüssigen Stickstoff und Regulieren der Blockheizung ließ sich jede gewünschte Temperatur im Bereich von 80–350° K einstellen. Die Apparatur war meist mit Wasserstoff gefüllt und wurde vor der Aufnahme eines jeden Meßpunktes evakuiert (siehe Abb. 2).

Zur Bestimmung der Wärmekapazität C von Kalorimeter und Probe beobachteten wir am Gang der Galvanometeranzeige des Thermo-

¹⁶ A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1958) 278.

¹⁷ A. KNAPPWOST, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 30.

elements zur Temperaturdifferenzmessung eine Vorperiode von 2 bis 3 Minuten, heizten dann etwa 10 Sekunden lang mit ca. 0,2 W und nahmen anschließend eine Nachperiode von 8 Minuten auf. Die Auswertung der erhaltenen Kurven der Galvanometeranzeige gegen die

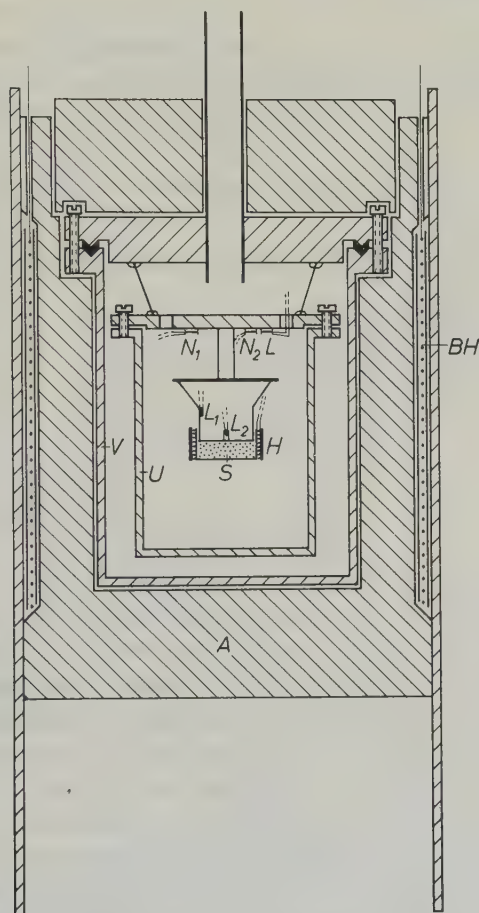


Abb. 2. Kalorimeteranordnung mit Vakuumgefäß. *A* Aluminiumblock, *V* Vakuumgefäß, *U* Umgebungsgefäß, *BH* Blockheizung, L_1L_2 Lötstellen des Thermoelements zur Temperaturdifferenzmessung, N_1N_2 Nebenlötstellen des Thermoelements zur Temperaturdifferenzmessung, *L* Lötstelle des Thermoelements zur Temperaturmessung, *H* Kalorimeterheizung

Zeit geschah nach einem Verfahren von KOUVEL¹⁸, das recht unempfindlich gegen Temperaturgradienten in der Probe, endliche Einstell-

¹⁸ J. S. KOUVEL, J. appl. Physics 27 (1956) 639.

zeiten der Thermometeranordnung und andere Fehlerquellen ist: Ist $T(t)$ die Temperatur des Systems zur Zeit t und $T_0(t)$ die aus der Vorperiode extrapolierte Temperatur zu dieser Zeit, dann ergibt sich die Temperaturdifferenz

$$\vartheta(t) = T - T_0.$$

Für kleine ϑ gilt $\vartheta = b \cdot x$, wobei x die Galvanometeranzeige ist. Mit der Heizleistung L ergibt sich die Wärmebilanz

$$C \cdot b \cdot \dot{x} = L - k \cdot b \cdot x.$$

(k und b sind Proportionalitätskonstanten, die durch Eichung ermittelt werden können.)

Daraus folgt für die Abkühlungskurve nach einer Heizzeit t_H

$$x(t) = \frac{L}{b k} \left[1 - \exp\left(-\frac{k}{C} t_H\right) \right] \exp\left(-\frac{k}{C} (t - t_H)\right)$$

und für eine beliebige Zeit $t' > t_H$

$$C = \frac{L}{b} \cdot F(t')$$

mit

$$F(t') = \frac{\int_{2t'-t_H}^{2t'} x(t) dt}{[x(t')]^2}.$$

Das Integral ließ sich bei unseren Messungen durch ein Trapez annähern und mit der Rechenmaschine berechnen. Um Fehler zu vermeiden, die mit einer geringen Überhitzung der Lötstellen des Thermoelements zur Temperaturdifferenzmessung zusammenhingen, haben wir die $F(t')$ -Werte für verschiedene Zeiten t' berechnet und daraus durch Extrapolation $F(t' \rightarrow \infty)$ ermittelt.

Später haben wir eine verbesserte Anordnung gebaut. Hierbei blieben der Heizblock und das Vakuumgefäß unverändert. Das Kupfergefäß, in dem das Kalorimeter aufgehängt war, haben wir mit einer Heizung umwickelt, um es zur Verwendung als adiabatischer Mantel geeignet zu machen. Außerdem konstruierten wir ein neues Kalorimeter. Dieses bestand aus zwei konzentrisch angeordneten Silberrohren von 20 bzw. 6 mm Durchmesser, die mit dem Boden des Kalorimeters verlötet waren. Das äußere Rohr trug die Heizwicklung. Im inneren Rohr wurde ein Kupferwiderstandsthermometer angebracht. An der Außenseite des Rohres waren drei dünne Silberbleche angelötet, die für Temperaturengleich innerhalb der Probe sorgen sollten. Aus dem gleichen Grunde füllten wir das Kalorimeter nach dem Einbringen der

Substanz mit Wasserstoff. Für das Widerstandsthermometer benutzten wir eine von DAUPHINEE und PRESTON-THOMAS¹⁹ angegebene Temperaturskala, die wir zur Kontrolle mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement verglichen, das nach einer Vorschrift von SCOTT²⁰ geeicht worden war (siehe hierzu²¹).

Die Messung der Temperaturdifferenz erfolgte durch Bestimmung des Brückenstromes vor und nach dem Heizen. Die Molwärmewerte haben wir wie bei der ersten Apparatur nach der Methode von KOUVEL¹⁸

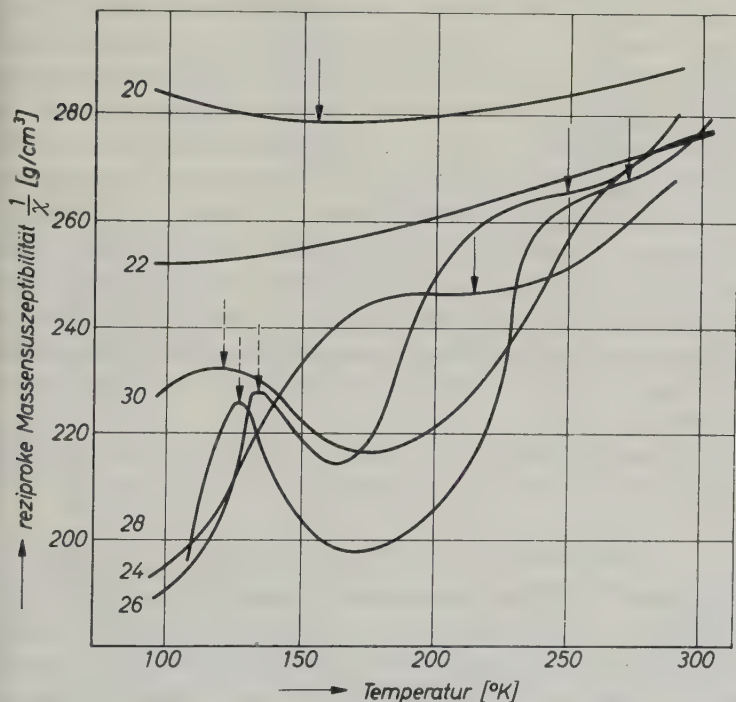


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zwischen 20 und 30 Mol% Fe_2O_3 (hier dargestellt für eine Meßfeldstärke von 5000 Oe; die Zahlen links neben den Kurven bedeuten den Mol%-Gehalt an Fe_2O_3)

berechnet. Zwischen dem Kalorimeter und dem Gefäß, in dem es aufgehängt war, brachten wir außerdem ein einfaches Kupfer-Konstantan-Thermoelement an. Heizt man das Kalorimeter kontinuierlich und

¹⁹ T. M. DAUPHINEE und H. PRESTON-THOMAS, Rev. sci. Instruments **25** (1954) 884.

²⁰ R. B. SCOTT, in "Temperature" S. 206, New York 1941.

²¹ J. FRANCK, Dissertation Univ. Hamburg 1959.

regelt die Temperaturdifferenz zwischen beiden Gefäßen auf Null, dann kann man aus dem Betrag der Temperaturänderung pro Zeiteinheit auf die Wärmekapazität der Kalorimeteranordnung schließen²¹.

Ergebnisse der magnetischen Messungen

Der Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilität für die Proben mit 20–30 Mol-% Fe_2O_3 -Gehalt ist in Abb. 3 dargestellt¹⁵.

Messungen oberhalb 300° K ergaben für alle Proben einen geradlinigen Verlauf der $1/\chi$ - T -Kurven entsprechend dem CURIE-WEISSschen Gesetz. Unterhalb 300° K ist das Verhalten sehr unterschiedlich: Während bei den Proben mit 20 und 22 Mol-% Fe_2O_3 noch ein relativ gut ausgeprägtes Minimum in der $1/\chi$ - T -Kurve zu sehen ist, wird der Kurvenverlauf oberhalb 22 Mol-% Fe_2O_3 -Gehalt komplizierter. Die Proben mit 26, 28 und 30 Mol-% zeigen ein ausgeprägtes Maximum der reziproken Suszeptibilität im Bereich zwischen 120 und 130° K, außerdem ein breiteres Minimum von $1/\chi$ zwischen 150 und 200° K. Die Probe mit 24 Mol-% Fe_2O_3 scheint den Übergang zwischen den beiden Kurventypen darzustellen. An den mit ausgezogenen Pfeilen bezeichneten Punkten müßten die NÉEL-Temperaturen der Proben liegen, während die mit gestrichelten Pfeilen bezeichneten Punkte eine andere Bedeutung haben.

Wie sich dieses komplizierte Verhalten deuten läßt, soll in einem späteren Abschnitt beschrieben werden.

Ergebnisse der Molwärmemessungen

Die Ergebnisse der Molwärmemessungen sind in den Abb. 4a bis d zusammengestellt. In Abb. 4a sind die Ergebnisse unserer Messungen an reinem Cr_2O_3 mit den Messungen von ANDERSON²² und VOLGER²³ verglichen. Die Werte von VOLGER liegen bei dem von ihm angegebenen Meßverfahren nach unserer Erfahrung mit der kontinuierlichen Beheizung des Kalorimeters möglicherweise etwas zu hoch. Die Abb. 4b bis d zeigen die Molwärme-Temperatur-Kurven für Proben von 10, 22, 26, 28 und 30 Mol-% Fe_2O_3 . Die Ergebnisse der Proben mit 10, 26 und 30 Mol-% Fe_2O_3 sind mit der ersten, die der Proben mit 22 und 28 Mol-% Fe_2O_3 mit der zweiten Apparatur erhalten worden.

In Tab. 1 haben wir für die verschiedenen Proben die aus den λ -Punkten erhaltenen NÉEL-Temperaturen zusammengestellt:

²² C. T. ANDERSON, J. Amer. Soc. **59** (1937) 488.

²³ J. VOLGER, Nature [London] **170** (1952) 1027.

Tabelle 1. Néel-Temperaturen bei Molwärmemessungen

reines Cr_2O_3	303° K
10 Mol ⁰ / ₀ Fe_2O_3	247° K
22 Mol ⁰ / ₀ Fe_2O_3	146° K
26 Mol ⁰ / ₀ Fe_2O_3	210° K
28 Mol ⁰ / ₀ Fe_2O_3	216° K
30 Mol ⁰ / ₀ Fe_2O_3	222° K

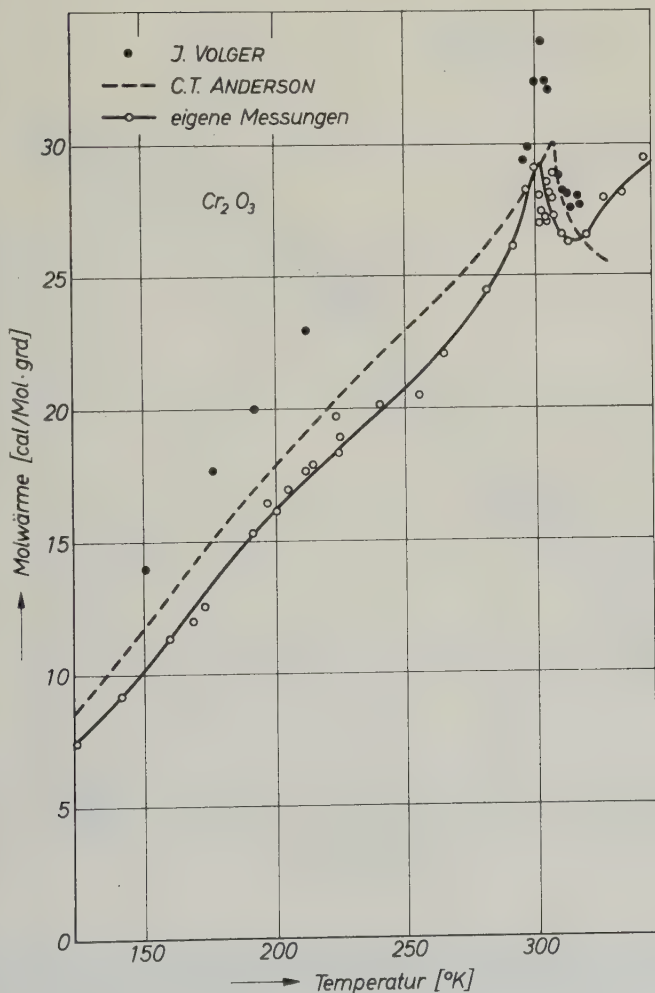


Abb. 4a

Abb. 4a–d. Temperaturabhängigkeit der Mol-Wärmen für verschiedene Fe_2O_3 -Gehalte

Deutung der Ergebnisse

Ein Vergleich der Ergebnisse von Tab. 1 mit den Suszeptibilitäts-Temperatur-Kurven (Abb. 3)¹⁵ zeigt, daß die mit den ausgezogenen Pfeilen bezeichneten Minima bzw. Wendepunkte, die wir als NÉEL-Punkte gedeutet hatten, auch nach den Molwärmemessungen magnetischen Übergangspunkten entsprechen. Bei den mit den gestrichelten

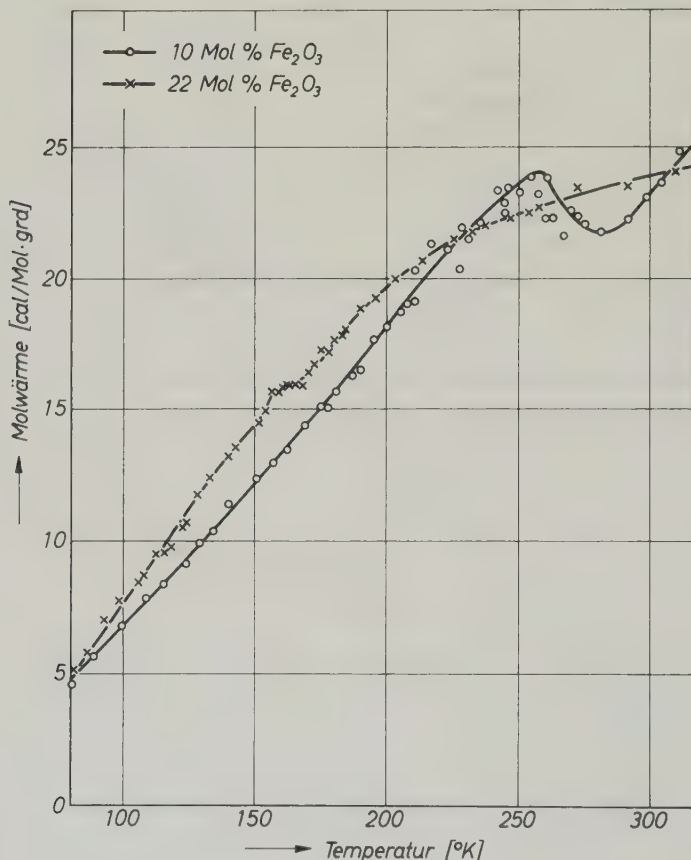


Abb. 4b

Pfeilen bezeichneten Punkten ließen sich keine thermischen Anomalien nachweisen. Die Genauigkeit der ersten Apparatur war jedoch nicht ausreichend, um das Auftreten von Anomalien sicher auszuschließen. Wir haben daher die 28%ige Probe mit der zweiten Apparatur sehr genau untersucht, aber auch damit keine Anomalie finden können.

Auch bei einer Meßreihe mit kontinuierlicher Beheizung des Kalorimeters, deren Ergebnisse in der Abb. 4d eingezeichnet sind, war innerhalb der Meßgenauigkeit keine Unregelmäßigkeit im Kurvenverlauf zu sehen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der NÉEL-Punkte, wie sie sich aus den Molwärmemessungen ermitteln lassen, stimmt außerdem im Kon-

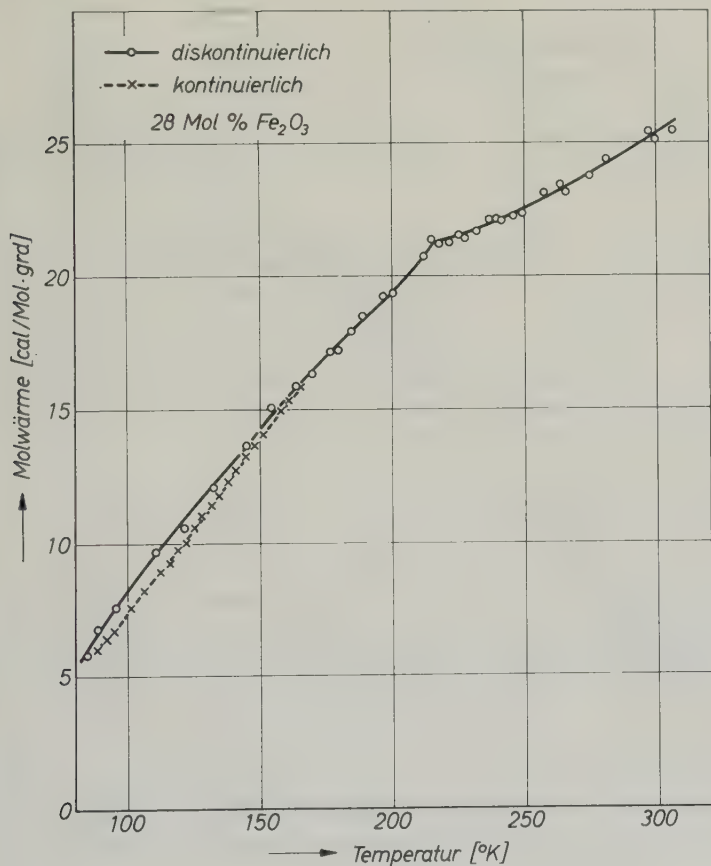


Abb. 4c

zentrationsbereich bis 20 Mol-% mit der Konzentrationsabhängigkeit der Temperaturen überein, bei denen die paramagnetische Resonanzabsorption verschwindet.

Die von uns beobachteten Erscheinungen sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von magnetischen und Neutronenbeugungsunter-

suchungen, die COX, TAKEI und SHIRANE²⁴ im System $Cr_2O_3-Fe_2O_3$ erhalten haben. Danach tritt bis 20 Mol-% Fe_2O_3 das Spingitter des Cr_2O_3 , oberhalb dieser Konzentration das des Fe_2O_3 auf. Neben den Linien, die der magnetischen Überstruktur der beiden Oxide entsprechen, zeigen die Neutronenbeugungsaufnahmen bei den Mischkristallen mit Cr_2O_3 -Struktur Satellitenlinien, die sich durch die Vorstellung

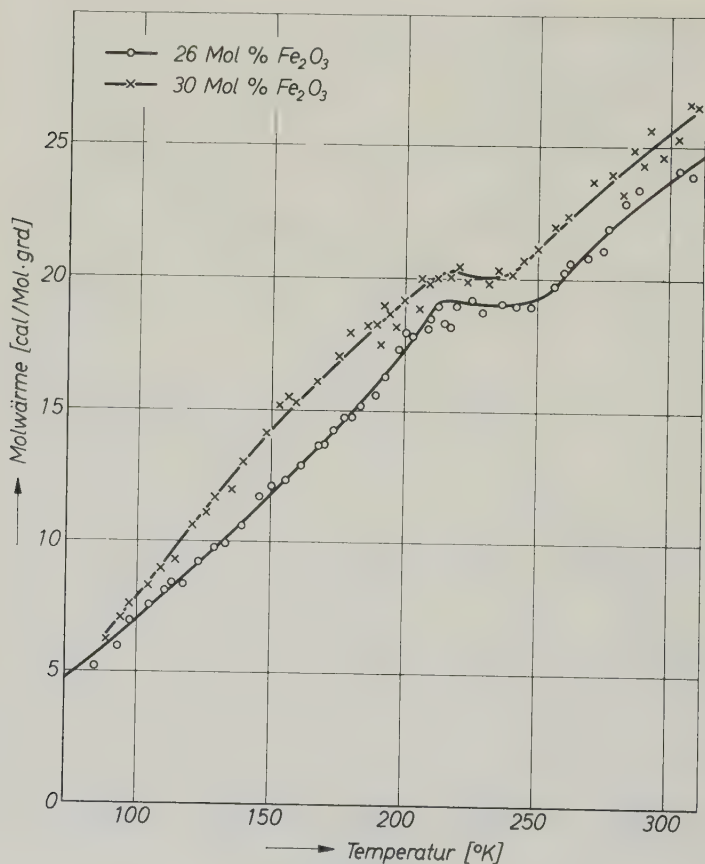


Abb. 4d

deuten lassen, daß die Spins in konischen Spiralen längs der trigonalen Achse angeordnet sind. Die analoge Spiralstruktur für das Fe_2O_3 -Gitter tritt bei den Mischkristallen mit mehr als 20 Mol-% Fe_2O_3 unterhalb

²⁴ D. E. COX, W. J. TAKEI und G. SHIRANE, J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 405.

der Temperaturen auf, die sich in unseren $1/\chi$ - T -Kurven (siehe Abb. 3) als scharfe Maxima bemerkbar gemacht hatten. Zwischen diesen Punkten und den NÉEL-Punkten haben die Mischkristalle die gleiche magnetische Struktur wie das Fe_2O_3 oberhalb der MORIN-Temperatur und zeigen parasitischen Ferromagnetismus.

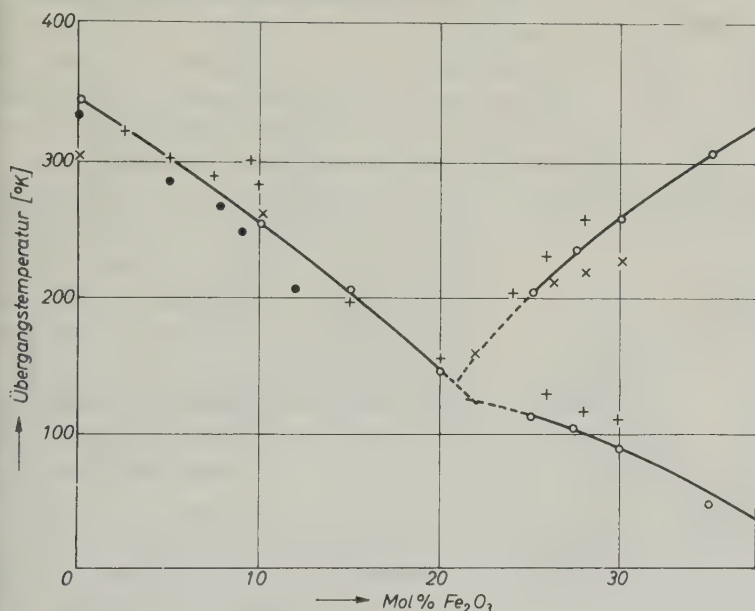


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Übergangstemperatur im System Fe_2O_3 — Cr_2O_3 nach verschiedenen Autoren. + magnetische Messungen nach KNAPPWOST und GUNSSER^{5,15}; O magnetische Messungen nach COX, TAKEI und SHIRANE²⁴; x Molwärmemessungen dieser Arbeit; • Resonanzmessungen nach KNAPPWOST und GUNSSER¹⁵

Magnetische Spiralstrukturen sind in neuerer Zeit in vielen Substanzen entdeckt und theoretisch beschrieben worden²⁵. Für den vorliegenden Fall des Korundgitters konnte allerdings noch keine Übereinstimmung zwischen der Theorie und den Neutronenbeugungsuntersuchungen^{26,27} erzielt werden.

Zur Deutung der eben beschriebenen Erscheinungen hat man die verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten der Kationen im Korund-

²⁵ T. A. KAPLAN, K. DWIGHT, D. H. LYONS und N. MENYUK, *Physic. Rev.* **126** (1962) 540.

²⁶ E. F. BERTAUT, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **252** (1964) 252.

²⁷ N. MENYUK und K. DWIGHT, *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 1031.

Tabelle 2

Kombination der Gitterplätze	Besetzungs- möglich- keiten	Winkel 30, 31	Elek- tronen- konfigu- rationen	Häufig- keit der Nachbarn	Häufig- keit der Bindun- gen pro Ionen- paar	Abstand 30, 31	Spinkon- figuration bei ANDER- SON-Aus- tausch ^{5, 28, 29}	Spinkonfiguration nach GOODENOUGH ²⁸		Wirklich auftretende Konfigura- tionen 10, 11, 24
								Me-O-Me 90°	Me-O-Me 180°	
\bar{A}_1-O-A_2	Cr-O-Cr	133,1	d^3-d^3	6	1	3,65	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
	Cr-O-Fe	—	d^3-d^5			—	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
	Fe-O-Fe	132,1	d^5-d^5			3,70	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
B_2-O-A_3	Cr-O-Cr	121,4	d^3-d^3	3	1	3,43	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	Cr-O-Fe	—	d^3-d^5			—	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
	Fe-O-Fe	118,2	d^5-d^5			3,37	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
A_i-O-B_i	Cr-O-Cr	82,3	d^3-d^3	1	3	2,65	$\uparrow\downarrow$ schw.	$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow\downarrow$
	Cr-O-Fe	—	d^3-d^5			—	$\uparrow\downarrow$ „	$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow\downarrow$
	Fe-O-Fe	87,4	d^5-d^5			2,89	$\uparrow\downarrow$ „	$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow\downarrow$
A_i-B_i	Cr-Cr	—	d^3-d^3	1	—	2,65		{ direkte Kopplung	—	$\uparrow\downarrow$
	Cr-Fe	—	d^3-d^5			—			—	$\uparrow\downarrow$
	Fe-Fe	—	d^5-d^5			2,89			—	$\uparrow\downarrow$
\bar{A}_1-O-B_2	Cr-O-Cr	93,1	d^3-d^3	3	2	2,89	$\uparrow\downarrow$ schw.	$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow\downarrow$
	Cr-O-Fe	—	d^3-d^5			—	$\uparrow\downarrow$ „	$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow\downarrow$
	Fe-O-Fe	94,1	d^5-d^5			2,97	$\uparrow\downarrow$ „	$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow\downarrow$
\bar{A}_1-B_2	Cr-Cr	—	d^3-d^3	3	—	2,89		{ direkte Kopplung	—	$\uparrow\downarrow$
	Cr-Fe	—	d^3-d^5			—			—	$\uparrow\downarrow$
	Fe-Fe	—	d^5-d^5			2,97			—	$\uparrow\downarrow$

²⁸ J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the chemical Bond". New York and London 1963.²⁹ P. W. ANDERSON, Physic. Rev. **79** (1950) 350.³⁰ H. SAKIMOTO & K. NISHIMOTO, Z. Kristallogr. **120** (1964) 347.

gitter zu betrachten. Wie sich aus Abb. 6 ableiten läßt, hat jedes Kation in seiner unmittelbaren Umgebung 13 Nachbarn, die mit dem Ion in sechs verschiedenen Arten in Wechselwirkung treten können (siehe Tab. 2). Hierbei ist zwischen direkten und indirekten Austauschmechanismen zu unterscheiden.

Direkte Austauschmechanismen sind nach GOODENOUGH²⁸ immer möglich, wenn die Koordinationsoktaeder zweier Kationen eine Kante oder Fläche gemeinsam haben. Sie führen stets zu einer antiparallelen Kopplung der Spins der beiden Ionen. Die d -Niveaus der Ionen dürfen dabei höchstens halb besetzt sein.

Die indirekten oder „superexchange“-Wechselwirkungen gehen unter Beteiligung der dazwischenliegenden Anionen vor sich und sind um so stärker, je größer der Bindungswinkel am Anion ist. Das Vorzeichen der Kopplung hängt nach ANDERSON²⁹ von der Besetzung des d -Niveaus der Kationen ab. Nach GOODENOUGH²⁸ ist der Bindungswinkel auch auf das Vorzeichen der Kopplung von Einfluß.

In Tab. 2 haben wir für den Fall des Systems Fe_2O_3 — Cr_2O_3 die Vorzeichen der verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten aus den Arbeiten der zitierten Autoren abgeleitet. Genaue theoretische Voraussagen der Abhängigkeit der NÉEL-Temperaturen von der Konzentration erfordern die Kenntnis der Größe und des Vorzeichens der Austauschintegrale für alle Arten der Wechselwirkung. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, sind jedoch die Austauschintegrale nicht einmal dem Vorzeichen nach sicher bekannt.

Röntgenographische Untersuchungen von SAALFELD³⁰ und NEWNHAM und DE HAAN³¹ deuten für das Cr_2O_3 auf einen stark verkürzten Abstand (2,65 Å) der in Abb. 6 mit A_1 und B_1 bezeichneten Ionen.

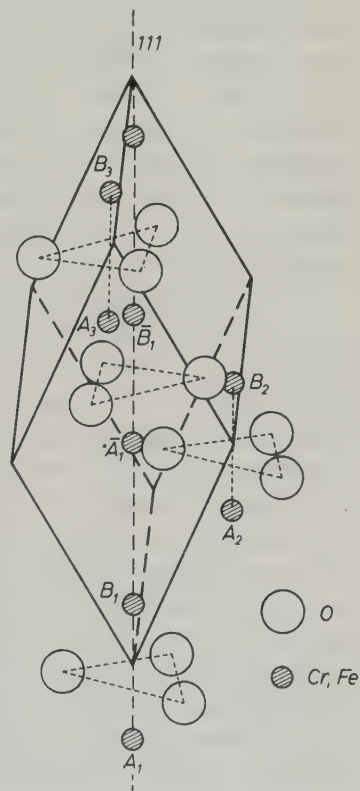


Abb. 6. Elementarzelle des Cr_2O_3 und Fe_2O_3 zur Erklärung der verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten

Dieses läßt auf eine starke direkte Wechselwirkung der betreffenden Ionen schließen, die mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil einhergeht und eine antiparallele Kopplung ihrer Spins zur Folge hat²⁸. ANDERSON³² gibt für diese Cr - Cr -Paare nach Resonanzmessungen von RIMAI u. Mitarb.³³ an verdünnten Rubinen ein Austauschintegral von $J = -180^\circ K$ an. Neuere Resonanzuntersuchungen von uns im Mischkristallsystem $Al_2O_3-Cr_2O_3$ ³⁴ sprechen ebenfalls für eine bevorzugte Bildung von Paaren von Chromionen längs der trigonalen Achse.

Der Abstand der entsprechenden Ionen ist im Fe_2O_3 mit 2,89 Å viel größer, was auf eine wesentlich schwächere Wechselwirkung schließen läßt.

Durch Einbau von Eisenionen in das Cr_2O_3 wird also zunächst eine beträchtliche Schwächung dieser Kopplung zu erwarten sein, was zu einem Sinken der NÉEL-Temperatur führt. Mit zunehmender Eisenkonzentration werden die starken indirekten Austauschmechanismen der Fe -Ionen wirksam, welche die hohe NÉEL-Temperatur des Fe_2O_3 verursachen. Diese haben für die besonders begünstigten Ionenpaare mit großem Bindungswinkel am Anion in beiden Oxiden das entgegengesetzte Vorzeichen (siehe Tab. 2). Die NÉEL-Temperatur sollte daher schneller sinken als im System $Al_2O_3-Cr_2O_3$, wie wir auch tatsächlich beobachtet haben⁵.

Der entkoppelnde Einfluß der Eisenionen wirkt so lange, wie das Spingitter des Cr_2O_3 vorliegt. Oberhalb 20 Mol-% Fe_2O_3 , wo die Spinstruktur des α - Fe_2O_3 auftritt, wirkt eine Zunahme des Eisengehalts stabilisierend auf die Gesamtstruktur, was sich in einer Erhöhung der NÉEL-Temperatur äußert.

Auch das Auftreten der Spiralstrukturen ist aufgrund des starken Einflusses der indirekten Wechselwirkung der Eisenionen zu verstehen. Das magnetische Cr_2O_3 -Gitter kann schon durch kleine Fe -Konzentrationen zur Spiralstruktur deformiert werden. Bereits bei 20 Mol-% Fe_2O_3 wird dem Gitter die Struktur des Eisenoxids aufgeprägt. Der Einfluß der Cr -Ionen macht sich in diesem Gebiet nur noch unterhalb der in Abb. 3 gezeigten Umwandlungspunkte bemerkbar, wo eine Spiralstruktur auftritt, die der Struktur des Fe_2O_3 im Gebiet des parasitischen Ferromagnetismus entspricht. Die theoretische Deutung der im System $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ bei den Neutronenbeugungsmessungen gefun-

³² P. W. ANDERSON, Solid State Physics 14 (1963) 99.

³³ L. RIMAI, H. STATZ, M. J. WEBER, G. A. DE MARS und G. F. KOSTER, Physic. Rev. Letters 4 (1960) 125.

³⁴ A. KNAPPWOST, W. GUNSSER und D. OECHSSLER, unveröffentlicht.

denen Spiralstrukturen stößt nach MENYUK und DWIGHT²⁷ auf Schwierigkeiten, die man durch Annahme anisotroper Austauschkräfte³⁵ zu bewältigen sucht. Diese anisotropen Austauschkräfte werden auch zur Erklärung des parasitischen Ferromagnetismus herangezogen³⁵.

Die experimentellen Ergebnisse, die nach den verschiedensten Methoden gewonnen worden sind, stehen jedoch in so gutem Einklang miteinander, daß die magnetische Struktur der Mischkristalle als gesichert gelten darf, auch wenn die theoretische Deutung der Ursachen dieses komplizierten Verhaltens noch nicht völlig abgeschlossen erscheint.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sachbeihilfen, die dieser Arbeit zugute kamen.

³⁵ T. MORIYA, *Physic. Rev.* **120** (1960) 91.

Leitfähigkeiten konzentrierter Elektrolytlösungen

IV. Halogenwasserstoffsäuren

Von

R. HAASE, P.-F. SAUERMANN und K.-H. DÜCKER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 16. August 1965)

Es werden experimentelle Werte der spezifischen Leitfähigkeit und der Äquivalentleitfähigkeit — nebst Literaturwerten der Dichte — für wäßrige Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure in Form von Tabellen und Diagrammen wiedergegeben. Die Messungen erstrecken sich bis zu einem Massenbruch des Elektrolyten von rund 0,4 und beziehen sich auf folgende Temperaturen: -20°C , -10°C , 0°C , 10°C , 20°C , 25°C , 30°C , 40°C , 50°C .

In Fortführung unserer bisherigen Untersuchungen^{1,2,3} über die elektrische Leitfähigkeit konzentrierter wäßriger Elektrolytlösungen wenden wir uns jetzt den Systemen $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ und $\text{H}_2\text{O}-\text{HI}$ zu.

Als Konzentrationsvariable verwenden wir den Massenbruch χ bzw. die Molkonzentration c des Elektrolyten. (Die häufig benutzte Variable „Gewichtsprozent“ ist die Größe 100χ .) Der für die Umrechnung von χ auf c gemäß der Beziehung $M_2 c = \varrho \chi$ (ϱ = Dichte

¹ R. HAASE, P.-F. SAUERMANN und K.-H. DÜCKER, Z. physik. Chem. Neue Folge **43** (1964) 218 (Allgemeines).

² R. HAASE, P.-F. SAUERMANN und K.-H. DÜCKER, Z. physik. Chem. Neue Folge **46** (1965) 129 (System $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$).

³ R. HAASE und K.-H. DÜCKER, Z. physik. Chem. Neue Folge **46** (1965) 140 (Systeme $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ und $\text{H}_2\text{O}-\text{LiClO}_4$).

der Elektrolytlösung) benötigte Wert für die Molmasse M_2 des Elektrolyten beträgt:

$$HCl: M_2 = 36,47 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1},$$

$$HBr: M_2 = 80,92 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1},$$

$$HJ: M_2 = 127,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}.$$

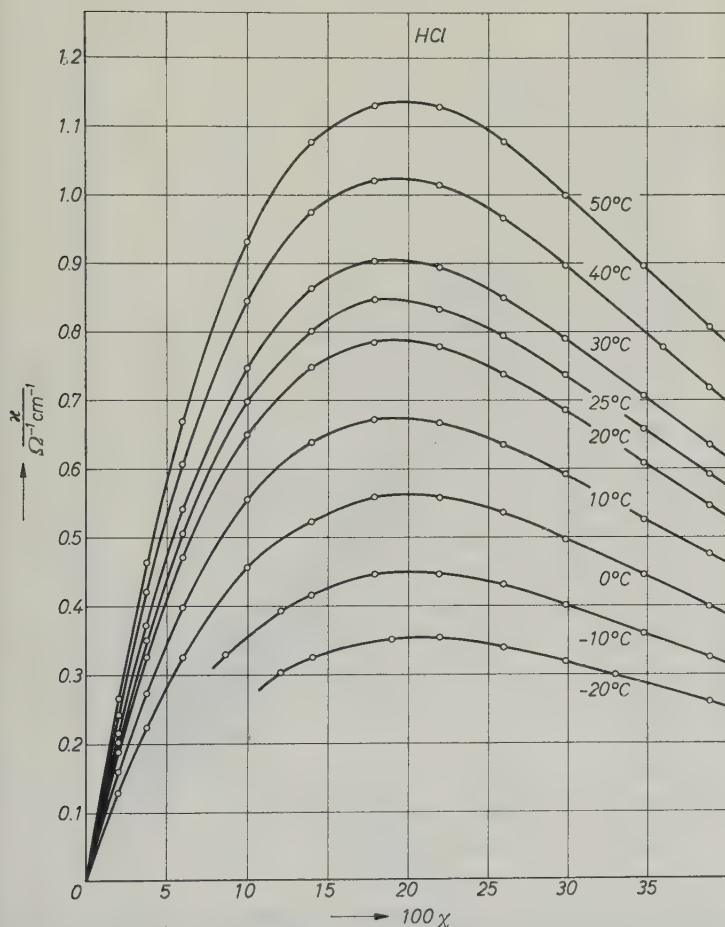


Abb. 1. Spezifische Leitfähigkeit κ für wässrige Salzsäure in Abhängigkeit vom Massenbruch χ des Elektrolyten bei mehreren Temperaturen

Die Dichte ρ , die in unseren Tabellen mitaufgeführt ist, wird der Literatur⁴ entnommen.

⁴ International Critical Tables, Band III (1928).

Wir stellen unsere Meßwerte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ bzw. die Äquivalentleitfähigkeit Λ in Abhängigkeit von 100χ bzw. c (oder \sqrt{c}) bei neun Temperaturen dar. Tab. 1 bis Tab. 9

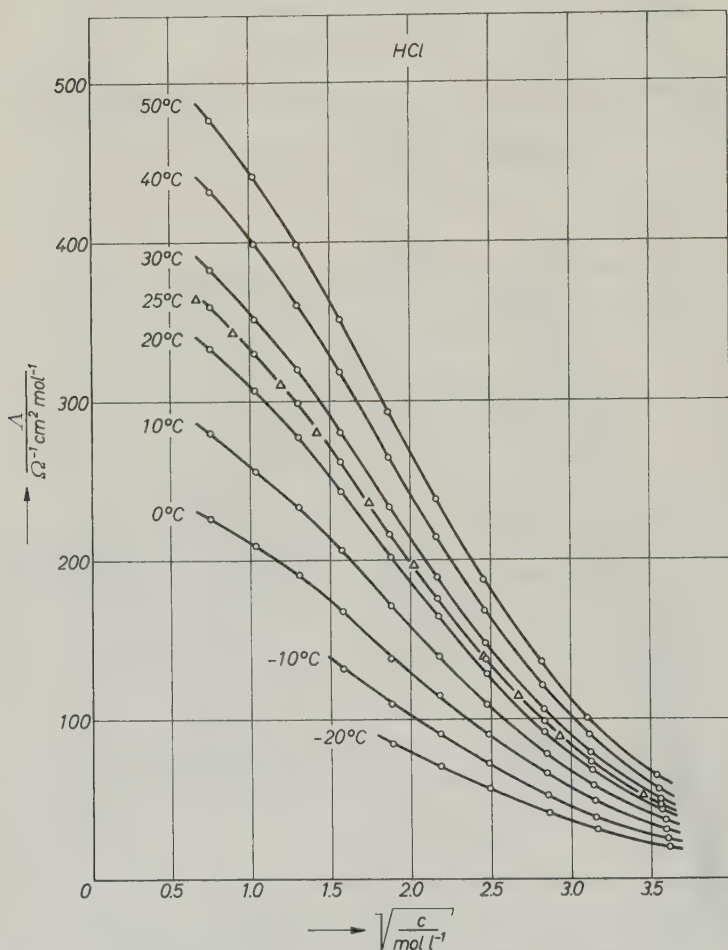


Abb. 2. Äquivalentleitfähigkeit Λ für wäßrige Salzsäure in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molkonzentration c des Elektrolyten bei mehreren Temperaturen: \circ eigene Werte, Δ Literaturwerte⁵

sowie Abb. 1 und Abb. 2 beziehen sich auf wäßrige Salzsäure, Tab. 10 bis Tab. 18 sowie Abb. 3 und Abb. 4 auf wäßrige Bromwasserstoffsäure,

⁵ B. B. OWEN und F. H. SWEETON, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 2811.

Tab. 19 bis Tab. 27 sowie Abb. 5 und Abb. 6 auf wäßrige Jodwasserstoffsäure. Die Literaturdaten für Salzsäure stimmen gut mit unseren Werten überein, wie man aus Abb. 2 erkennt. (Der Einfachheit halber ist der Vergleich im Diagramm nur bei 25° C durchgeführt worden.)

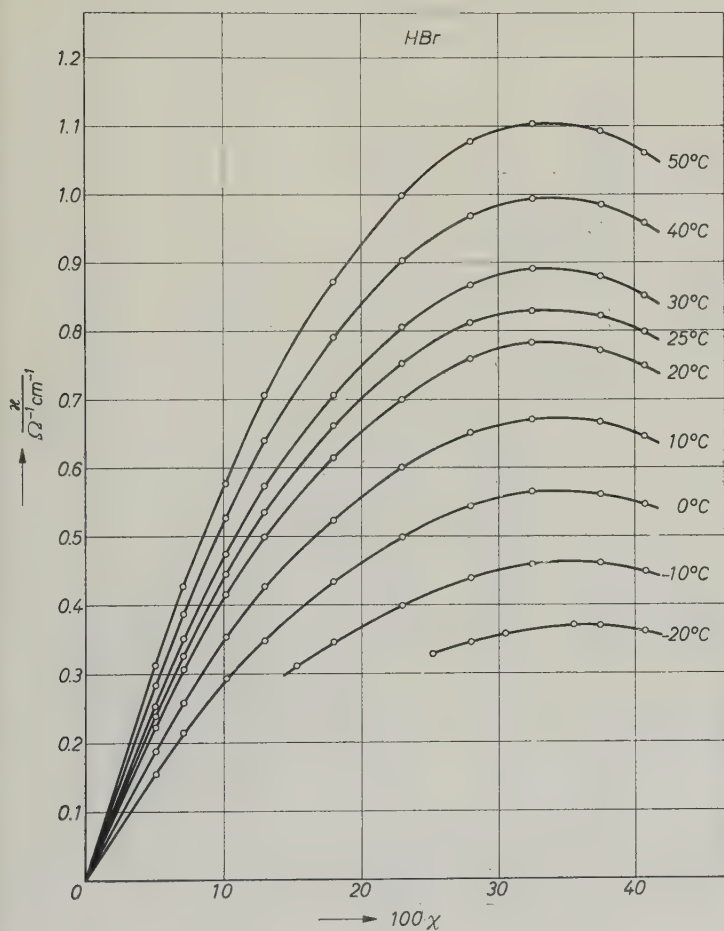


Abb. 3. Spezifische Leitfähigkeit κ für wäßrige Bromwasserstoffsäure in Abhängigkeit vom Massenbruch χ des Elektrolyten bei mehreren Temperaturen

Typisch sind die Maxima in den Kurven für die Funktion $\kappa(\chi)$, wie sie auch bei anderen wäßrigen Säuren auftreten^{2,3}.

Die nächste und vorläufig letzte Mitteilung dieser Art wird sich mit wäßriger Schwefelsäure beschäftigen.

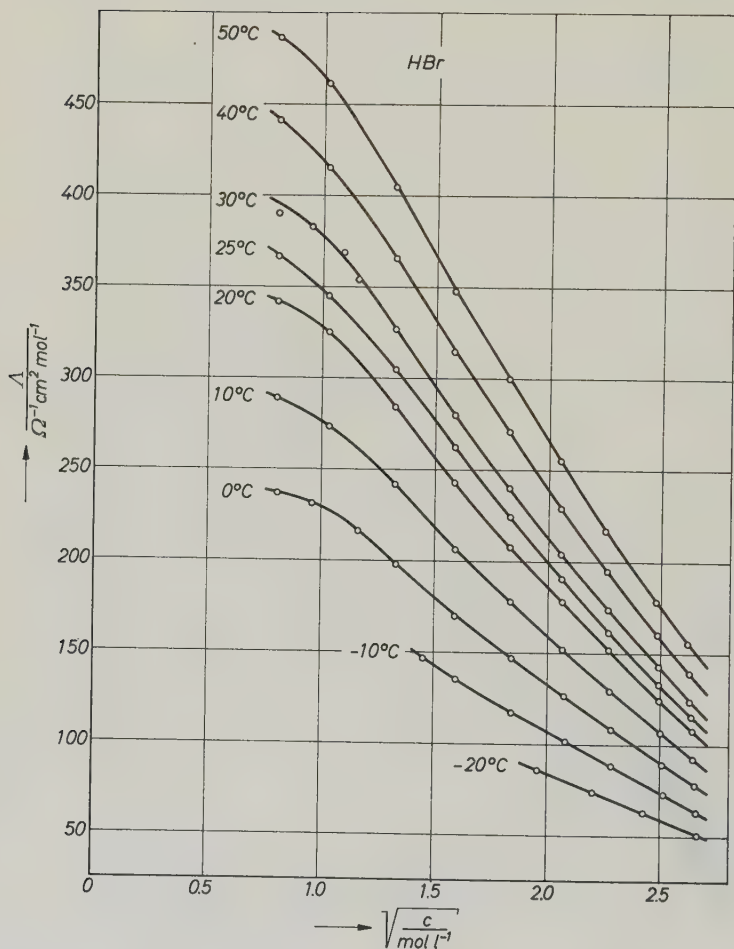


Abb.4. Äquivalentleitfähigkeit Λ für wäßrige Bromwasserstoffsäure in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molkonzentration c des Elektrolyten bei mehreren Temperaturen

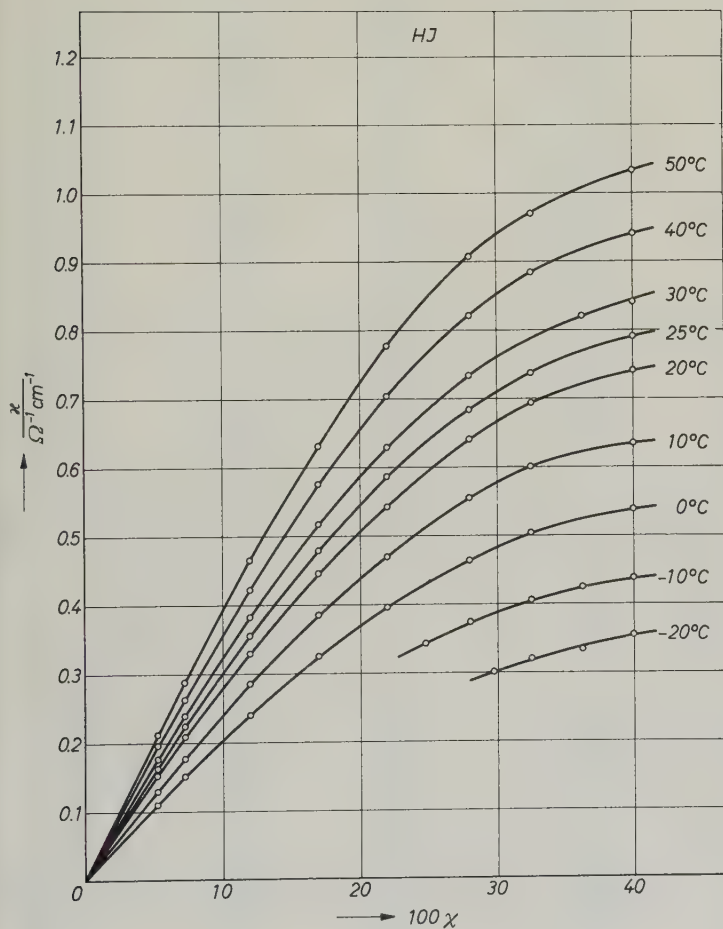


Abb. 5. Spezifische Leitfähigkeit κ für wäßrige Jodwasserstoffsäure in Abhängigkeit vom Massenbruch χ des Elektrolyten bei mehreren Temperaturen

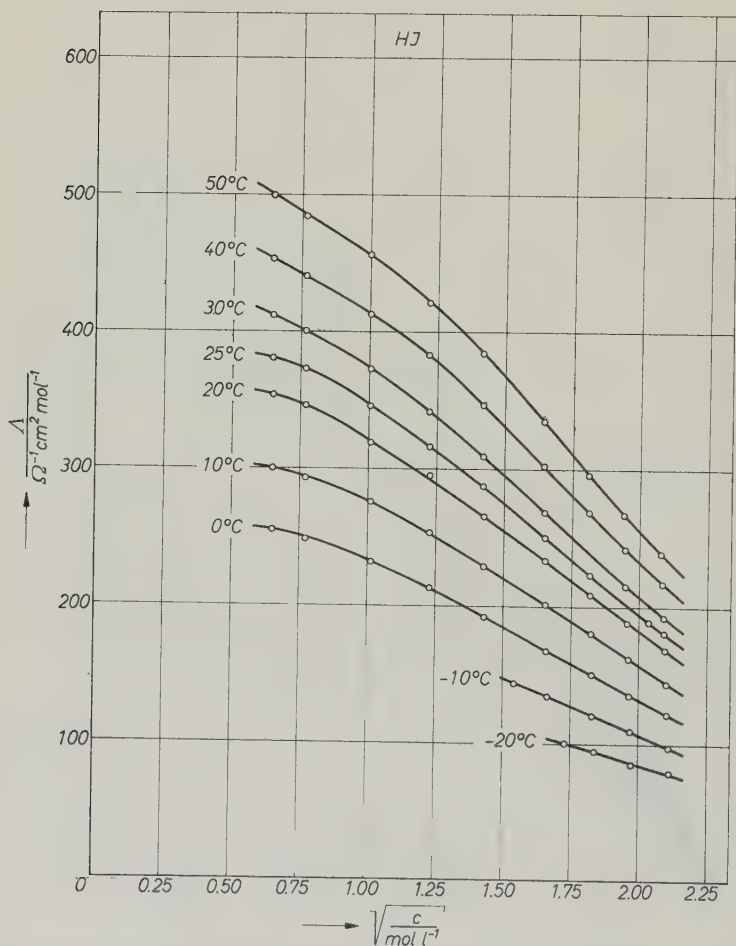


Abb. 6. Äquivalentleitfähigkeit Λ für wässrige Jodwasserstoffsäure in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Molkonzentration c des Elektrolyten bei mehreren Temperaturen

Tabelle 1. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ bei -20°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
12,12	3,560	1,0710	0,3016	84,74
14,00	4,147	1,0801	0,3238	78,08
15,19	4,525	1,0862	0,3328	73,55
16,00	4,791	1,0917	0,3382	70,60
19,00	5,782	1,1095	0,3501	60,55
20,31	6,218	1,1162	0,3540	56,93
22,00	6,800	1,1269	0,3529	51,89
22,58	6,991	1,1288	0,3524	50,42
24,83	7,785	1,1432	0,3445	44,26
26,00	8,202	1,1502	0,3382	41,24
28,00	8,921	1,1617	0,3279	36,76
29,88	9,615	1,1734	0,3184	33,12
31,01	10,03	1,1790	0,3119	31,11
33,00	10,75	1,1875	0,2984	27,77
36,00	11,85	1,2003	0,2799	23,62
38,93	13,08	1,2250	0,2588	19,79

Tabelle 2. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ bei -10°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
8,640	2,482	1,0476	0,3281	132,2
12,12	3,550	1,0680	0,3903	110,0
14,00	4,136	1,0771	0,4158	100,5
15,19	4,514	1,0835	0,4278	94,77
16,00	4,776	1,0883	0,4348	91,05
17,92	5,402	1,0991	0,4455	82,46
19,00	5,760	1,1054	0,4476	77,69
20,31	6,197	1,1124	0,4499	72,60
22,00	6,772	1,1223	0,4443	65,61
22,58	6,966	1,1249	0,4457	63,98
24,83	7,751	1,1382	0,4363	56,29
26,00	8,165	1,1450	0,4300	52,67
28,00	8,878	1,1561	0,4162	46,88
29,88	9,559	1,1666	0,4000	41,85
31,01	9,973	1,1729	0,3818	38,29
33,00	10,70	1,1817	0,3748	35,05
34,78	11,39	1,1940	0,3588	31,51
38,93	13,00	1,2174	0,3234	24,88

Tabelle 3. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ bei 0°C

100χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
2,033	0,5634	1,0107	0,1277	226,6
3,026	0,8433	1,0163	0,1829	216,9
3,800	1,063	1,0203	0,2230	209,8
6,001	1,698	1,0319	0,3243	191,0
8,640	2,478	1,0456	0,4168	168,2
10,00	2,888	1,0528	0,4558	157,9
12,12	3,537	1,0640	0,4892	138,3
14,00	4,124	1,0741	0,5229	126,8
15,19	4,501	1,0805	0,5419	120,4
16,00	4,761	1,0849	0,5461	114,7
17,92	5,384	1,0954	0,5582	103,7
19,00	5,739	1,1013	0,5631	98,12
20,31	6,175	1,1084	0,5596	90,63
22,00	6,744	1,1177	0,5584	82,80
22,58	6,942	1,1209	0,5546	79,90
24,83	7,716	1,1332	0,5459	70,75
26,00	8,127	1,1396	0,5359	65,94
28,00	8,835	1,1505	0,5172	58,54
29,88	9,510	1,1607	0,4963	52,19
31,01	9,920	1,1667	0,4832	48,72
33,00	10,64	1,1759	0,4632	43,52
34,78	11,32	1,1871	0,4442	39,23
36,00	11,75	1,1897	0,4336	36,91
38,93	12,91	1,2095	0,3975	30,78

Tabelle 4. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ bei 10°C

100χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
2,033	0,5631	1,0102	0,1579	280,3
3,026	0,8427	1,0156	0,2253	267,4
3,800	1,062	1,0192	0,2726	256,7
6,001	1,696	1,0303	0,3969	234,1
8,640	2,472	1,0435	0,5097	206,1
10,00	2,881	1,0504	0,5549	192,6
12,12	3,527	1,0613	0,6047	171,4
14,00	4,113	1,0711	0,6391	155,4
15,19	4,488	1,0773	0,6538	145,7

Tabelle 4 (Fortsetzung)

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
16,00	4,746	1,0815	0,6620	139,5
17,92	5,365	1,0915	0,6723	125,3
19,00	5,718	1,0972	0,6738	117,9
20,31	6,152	1,1043	0,6730	109,4
22,00	6,717	1,1131	0,6664	99,22
22,58	6,913	1,1162	0,6632	95,94
24,83	7,682	1,1282	0,6448	83,94
26,00	8,090	1,1344	0,6346	78,46
28,00	8,792	1,1449	0,6111	69,50
29,88	9,462	1,1548	0,5917	62,53
31,01	9,867	1,1605	0,5750	58,27
33,00	10,59	1,1701	0,5504	51,98
34,78	11,26	1,1800	0,5284	46,95
36,00	11,69	1,1843	0,5139	43,95
38,93	12,89	1,2070	0,4745	36,82

Tabelle 5. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ bei 20°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
2,033	0,5621	1,0084	0,1875	333,5
3,026	0,8409	1,0134	0,2672	317,8
3,800	1,060	1,0172	0,3257	307,3
6,001	1,692	1,0279	0,4705	278,1
8,640	2,466	1,0407	0,6003	243,4
10,00	2,873	1,0474	0,6500	226,3
12,12	3,517	1,0580	0,7111	202,2
14,00	4,099	1,0675	0,7493	182,8
15,19	4,472	1,0735	0,7660	171,3
16,00	4,729	1,0776	0,7780	164,5
17,92	5,345	1,0874	0,7861	147,1
19,00	5,695	1,0929	0,7909	138,9
20,31	6,126	1,0996	0,7873	128,5
22,00	6,688	1,1083	0,7789	116,5
22,58	6,882	1,1113	0,7740	112,5
24,83	7,647	1,1230	0,7523	98,38
26,00	8,051	1,1290	0,7388	91,77
28,00	8,749	1,1392	0,7129	81,48
29,88	9,413	1,1487	0,6863	72,91
31,01	9,814	1,1543	0,6684	68,10

Tabelle 5 (Fortsetzung)

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
33,00	10,54	1,1642	0,6319	59,97
34,78	11,19	1,1730	0,6087	54,41
36,00	11,64	1,1789	0,5879	50,51
38,93	12,74	1,1929	0,5452	42,81

Tabelle 6. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ bei 25°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
2,033	0,5614	1,0072	0,2021	360,0
3,026	0,8399	1,0122	0,2880	342,9
3,800	1,058	1,0158	0,3501	330,8
6,001	1,689	1,0264	0,5062	299,7
8,640	2,462	1,0391	0,6452	262,1
10,00	2,868	1,0457	0,6984	243,5
12,12	3,511	1,0562	0,7608	216,7
14,00	4,092	1,0656	0,8019	196,0
15,19	4,464	1,0715	0,8212	184,0
16,00	4,720	1,0756	0,8315	176,2
17,92	5,334	1,0852	0,8480	159,0
19,00	5,684	1,0907	0,8490	149,4
20,31	6,113	1,0973	0,8435	138,0
22,00	6,673	1,1059	0,8337	124,9
22,58	6,867	1,1089	0,8276	120,5
24,83	7,629	1,1204	0,8091	106,1
26,00	8,033	1,1264	0,7950	98,97
28,00	8,728	1,1365	0,7658	87,75
29,88	9,391	1,1461	0,7372	78,50
31,01	9,791	1,1515	0,7189	73,42
33,00	10,51	1,1616	0,6876	65,41
34,78	11,16	1,1703	0,6587	59,01
36,00	11,62	1,1766	0,6383	54,94
38,93	12,71	1,1906	0,5911	46,51

Tabelle 7. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ bei 30°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
2,033	0,5606	1,0057	0,2150	383,5
3,026	0,8388	1,0109	0,3069	365,8
3,800	1,057	1,0142	0,3720	352,0
6,001	1,686	1,0248	0,5410	320,8

Tabelle 7 (Fortsetzung)

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
8,640	2,458	1,0374	0,6908	281,0
10,00	2,863	1,0439	0,7476	261,1
12,12	3,504	1,0543	0,8179	233,4
14,00	4,084	1,0636	0,8632	211,4
15,19	4,456	1,0695	0,8825	198,1
16,00	4,711	1,0735	0,8928	189,5
17,92	5,323	1,0830	0,9042	169,9
19,00	5,672	1,0884	0,9052	159,6
20,31	6,100	1,0950	0,9052	148,4
22,00	6,658	1,1034	0,8945	134,4
22,58	6,851	1,1063	0,8885	129,7
24,83	7,611	1,1177	0,8680	114,0
26,00	8,013	1,1236	0,8507	106,2
28,00	8,706	1,1336	0,8210	94,31
29,88	9,365	1,1429	0,7903	84,38
31,01	9,765	1,1485	0,7710	78,95
33,00	10,49	1,1588	0,7363	70,21
34,78	11,13	1,1670	0,7067	63,49
36,00	11,59	1,1740	0,6850	59,09
38,93	12,68	1,1877	0,6344	50,03

Tabelle 8. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ bei 40°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
2,033	0,5586	1,0021	0,2418	432,9
3,026	0,8358	1,0073	0,3474	415,6
3,800	1,053	1,0107	0,4209	399,7
6,001	1,680	1,0211	0,6066	361,0
8,640	2,449	1,0335	0,7801	318,6
10,00	2,852	1,0400	0,8448	296,2
12,12	3,491	1,0503	0,9234	264,5
14,00	4,068	1,0594	0,9748	239,6
15,19	4,438	1,0652	0,9978	224,9
16,00	4,692	1,0692	1,008	214,8
17,92	5,302	1,0786	1,022	192,8
19,00	5,648	1,0839	1,029	182,1
20,31	6,074	1,0903	1,024	168,6
22,00	6,629	1,0986	1,016	153,3

Tabelle 8 (Fortsetzung)

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
22,58	6,821	1,1015	1,014	148,7
24,83	7,576	1,1126	0,9907	130,8
26,00	7,975	1,1183	0,9687	121,5
28,00	8,663	1,1280	0,9350	107,9
29,88	9,317	1,1371	0,8990	96,49
31,01	9,713	1,1424	0,8781	90,40
33,00	10,44	1,1531	0,8395	80,45
36,00	11,54	1,1687	0,7787	67,48
38,93	12,60	1,1803	0,7185	57,02

Tabelle 9. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ bei 50°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
2,033	0,5563	0,9980	0,2660	478,2
3,026	0,8322	1,0029	0,3812	458,1
3,800	1,049	1,0063	0,4635	442,0
6,001	1,673	1,0168	0,6684	399,5
8,640	2,439	1,0292	0,8571	351,5
10,00	2,841	1,0357	0,9318	328,0
12,12	3,476	1,0459	1,020	293,5
14,00	4,051	1,0549	1,078	266,2
15,19	4,419	1,0607	1,105	250,1
16,00	4,672	1,0646	1,116	238,8
17,92	5,279	1,0739	1,132	214,5
19,00	5,623	1,0791	1,134	201,7
20,31	6,047	1,0855	1,136	187,8
22,00	6,599	1,0937	1,130	171,3
22,58	6,791	1,0965	1,126	165,8
24,83	7,540	1,1073	1,105	146,6
26,00	7,936	1,1129	1,080	136,1
28,00	8,620	1,1224	1,039	120,6
29,88	9,269	1,1312	1,002	108,1
31,01	9,664	1,1366	0,9774	101,1
33,00	10,38	1,1473	0,9352	90,06
34,78	11,01	1,1543	0,8984	81,60
36,00	11,49	1,1634	0,8702	75,76
38,93	12,53	1,1737	0,8082	64,50

Tabelle 10. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ bei -20°C

100χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
25,28	3,846	1,2314	0,3305	85,93
28,00	4,345	1,2558	0,3468	79,81
30,54	4,846	1,2842	0,3589	74,06
35,51	5,894	1,3432	0,3709	62,94
37,52	6,361	1,3717	0,3704	58,23
40,73	7,115	1,4137	0,3614	50,80

Tabelle 11. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ bei -10°C

100χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
15,30	2,122	1,1223	0,3121	147,1
18,00	2,558	1,1498	0,3467	135,5
20,39	2,949	1,1705	0,3738	126,8
23,00	3,406	1,1984	0,4001	117,4
25,28	3,825	1,2247	0,4233	110,7
28,00	4,329	1,2511	0,4406	101,8
30,54	4,826	1,2789	0,4541	94,10
32,52	5,232	1,3021	0,4605	88,02
35,51	5,870	1,3378	0,4638	79,02
37,52	6,330	1,3651	0,4609	72,82
40,73	7,083	1,4072	0,4495	63,47

Tabelle 12. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ bei 0°C

100χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,091	0,6531	1,0382	0,1547	236,9
7,123	0,9275	1,0537	0,2145	231,3
9,161	1,211	1,0695	0,2705	223,5
10,19	1,357	1,0780	0,2936	216,3
13,00	1,771	1,1020	0,3498	197,6
15,30	2,119	1,1208	0,3917	184,9
18,00	2,550	1,1464	0,4339	170,2
20,39	2,943	1,1682	0,4674	158,8
23,00	3,395	1,1944	0,5003	147,4
25,28	3,809	1,2194	0,5192	136,3

Tabelle 12 (Fortsetzung)

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{A}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
28,00	4,312	1,2463	0,5458	126,6
30,54	4,807	1,2739	0,5596	116,4
32,52	5,210	1,2967	0,5655	108,5
35,51	5,847	1,3325	0,5669	96,97
37,52	6,299	1,3585	0,5625	89,30
40,73	7,048	1,4003	0,5481	77,76

Tabelle 13. Äquivalentleitfähigkeit A , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ bei 10°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{A}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,091	0,6521	1,0366	0,1884	288,9
7,123	0,9261	1,0521	0,2581	278,7
8,142	1,067	1,0600	0,2919	273,7
9,161	1,209	1,0680	0,3234	267,5
10,19	1,355	1,0761	0,3544	261,6
13,00	1,766	1,0992	0,4281	242,4
15,30	2,115	1,1190	0,4788	226,3
18,00	2,543	1,1430	0,5255	206,7
20,39	2,936	1,1652	0,5628	191,7
23,00	3,384	1,1904	0,6025	178,1
25,28	3,791	1,2138	0,6303	166,3
28,00	4,296	1,2415	0,6531	152,0
30,54	4,788	1,2689	0,6657	139,0
32,52	5,189	1,2913	0,6729	129,7
35,51	5,822	1,3269	0,6730	115,6
37,52	6,269	1,3519	0,6681	106,6
40,73	7,013	1,3933	0,6477	92,36

Tabelle 14. Äquivalentleitfähigkeit A , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ bei 20°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{A}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,091	0,6511	1,0351	0,2230	342,4
7,123	0,9243	1,0501	0,3073	332,5
8,142	1,064	1,0579	0,3469	325,9
9,161	1,206	1,0657	0,3836	317,9
10,19	1,352	1,0737	0,4168	308,3
13,00	1,762	1,0964	0,5006	284,2
15,30	2,109	1,1158	0,5624	266,7
18,00	2,535	1,1396	0,6166	243,3

Tabelle 14 (Fortsetzung)

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
20,39	2,926	1,1615	0,6596	225,4
23,00	3,372	1,1863	0,7011	207,9
25,28	3,775	1,2085	0,7322	194,0
28,00	4,279	1,2367	0,7627	178,2
30,54	4,769	1,2639	0,7750	162,5
32,52	5,167	1,2859	0,7863	152,2
35,51	5,796	1,3210	0,7801	134,6
37,52	6,238	1,3453	0,7738	124,1
40,73	6,979	1,3866	0,7507	107,6

Tabelle 15. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ bei 25°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,091	0,6501	1,0335	0,2389	367,4
7,123	0,9231	1,0487	0,3267	353,9
8,142	1,063	1,0562	0,3671	345,4
9,161	1,205	1,0641	0,4089	339,5
10,19	1,350	1,0722	0,4465	330,8
13,00	1,760	1,0951	0,5366	305,0
15,30	2,106	1,1142	0,6025	286,1
18,00	2,531	1,1377	0,6632	262,1
20,39	2,921	1,1593	0,7063	241,8
23,00	3,365	1,1839	0,7549	224,3
25,28	3,767	1,2059	0,7874	209,1
28,00	4,270	1,2340	0,8150	190,9
30,54	4,759	1,2610	0,8281	174,0
32,52	5,155	1,2829	0,8331	161,6
35,51	5,782	1,3178	0,8329	144,0
37,52	6,222	1,3420	0,8251	132,6
40,73	6,960	1,3829	0,8012	115,1

Tabelle 16. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ bei 30°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,091	0,6482	1,0304	0,2534	390,9
7,123	0,9200	1,0452	0,3524	383,0
8,142	1,058	1,0520	0,4001	378,1
9,161	1,199	1,0596	0,4428	369,1
10,19	1,345	1,0681	0,4748	353,1

Tabelle 16 (Fortsetzung)

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{A}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
13,00	1,758	1,0938	0,5751	327,2
15,30	2,100	1,1109	0,6439	306,6
18,00	2,527	1,1358	0,7081	280,3
20,39	2,911	1,1553	0,7550	259,4
23,00	3,358	1,1814	0,8072	240,4
25,28	3,750	1,2007	0,8412	224,3
28,00	4,261	1,2313	0,8700	204,2
30,54	4,734	1,2544	0,8839	186,7
32,52	5,142	1,2796	0,8940	173,9
35,51	5,751	1,3108	0,8884	154,5
37,52	6,207	1,3386	0,8827	142,2
40,73	6,907	1,3723	0,8547	123,7

Tabelle 17. Äquivalentleitfähigkeit A , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ bei 40°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{A}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,091	0,6460	1,0270	0,2852	441,5
7,123	0,9163	1,0410	0,3881	423,5
8,142	1,053	1,0470	0,4378	415,6
9,161	1,194	1,0550	0,4866	407,4
10,19	1,339	1,0633	0,5277	394,2
13,00	1,753	1,0912	0,6419	366,1
15,30	2,093	1,1071	0,7194	343,7
18,00	2,518	1,1320	0,7931	315,0
23,00	3,344	1,1764	0,9067	271,2
25,28	3,734	1,1955	0,9454	253,2
28,00	4,242	1,2260	0,9723	229,2
30,54	4,713	1,2488	0,9935	210,8
32,52	5,116	1,2731	0,9973	195,0
35,51	5,719	1,3033	0,9970	174,4
37,52	6,175	1,3318	0,9884	160,1
40,73	6,889	1,3687	0,9609	139,5

Tabelle 18. Äquivalentleitfähigkeit A , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$ bei 50°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{A}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,091	0,6435	1,0230	0,3135	487,1
7,123	0,9120	1,0361	0,4297	471,1
8,142	1,047	1,0410	0,4837	461,8
9,161	1,188	1,0491	0,5344	450,0

Tabelle 18 (Fortsetzung)

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
10,19	1,332	1,0577	0,5797	435,3
13,00	1,749	1,0886	0,7085	405,1
15,30	2,085	1,1031	0,7930	380,2
18,00	2,510	1,1282	0,8749	348,6
20,39	2,875	1,1413	0,9369	325,8
23,00	3,329	1,1713	1,001	300,7
25,28	3,718	1,1902	1,045	280,9
28,00	4,223	1,2206	1,081	255,8
30,54	4,690	1,2428	1,097	234,0
32,52	5,089	1,2665	1,106	217,3
35,51	5,683	1,2953	1,108	195,0
37,52	6,144	1,3250	1,096	178,5
40,73	6,852	1,3614	1,064	155,3

Tabelle 19. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HJ}$ bei -20°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
29,73	3,000	1,2910	0,3000	100,0
32,52	3,371	1,3261	0,3193	94,72
36,26	3,902	1,3765	0,3327	85,28
38,47	4,231	1,4071	0,3411	80,60
40,00	4,470	1,4296	0,3536	79,10

Tabelle 20. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HJ}$ bei -10°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
24,79	2,380	1,2279	0,3427	144,0
28,00	2,768	1,2647	0,3732	134,8
29,73	2,988	1,2858	0,3862	129,3
32,52	3,357	1,3206	0,4049	120,6
36,26	3,885	1,3705	0,4237	109,1
38,47	4,214	1,4011	0,4336	102,9
40,00	4,450	1,4230	0,4370	98,22

Tabelle 21. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System H_2O-HJ bei $0^\circ C$

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,276	0,4295	1,0414	0,1097	255,4
7,274	0,6011	1,0571	0,1499	249,4
10,20	0,8623	1,0820	0,2055	238,3
12,00	1,030	1,0976	0,2398	232,9
14,89	1,308	1,1232	0,2913	222,8
17,00	1,519	1,1430	0,3241	213,4
20,22	1,857	1,1747	0,3705	199,6
22,00	2,052	1,1931	0,3946	192,3
24,79	2,371	1,2234	0,4306	181,6
28,00	2,758	1,2599	0,4633	168,0
29,73	2,976	1,2807	0,4807	161,5
32,52	3,343	1,3151	0,5034	150,6
36,26	3,867	1,3643	0,5237	135,4
38,47	4,194	1,3947	0,5336	127,2
40,00	4,429	1,4163	0,5384	121,6

Tabelle 22. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System H_2O-HJ bei $10^\circ C$

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,276	0,4287	1,0395	0,1289	300,6
7,274	0,6000	1,0552	0,1762	293,7
10,20	0,8602	1,0793	0,2422	281,6
12,00	1,027	1,0947	0,2842	276,7
14,89	1,304	1,1201	0,3445	264,2
17,00	1,515	1,1396	0,3840	253,5
20,22	1,851	1,1709	0,4406	238,1
22,00	2,045	1,1891	0,4697	229,7
24,79	2,362	1,2189	0,5127	217,1
28,00	2,747	1,2551	0,5549	202,0
29,73	2,965	1,2756	0,5740	193,6
32,52	3,329	1,3096	0,6002	180,3
36,26	3,850	1,3581	0,6239	162,1
38,47	4,175	1,3883	0,6351	152,1
40,00	4,408	1,4096	0,6362	144,3

Tabelle 23. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HJ}$ bei 20°C

100χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,276	0,4279	1,0376	0,1517	354,5
7,274	0,5989	1,0533	0,2080	347,3
10,20	0,8580	1,0766	0,2809	327,4
12,00	1,024	1,0918	0,3282	320,4
14,89	1,300	1,1170	0,3980	306,1
17,00	1,510	1,1362	0,4464	295,6
20,22	1,845	1,1671	0,5084	275,6
22,00	2,038	1,1850	0,5427	266,3
24,79	2,353	1,2144	0,5919	251,5
28,00	2,737	1,2503	0,6415	234,4
29,73	2,953	1,2705	0,6672	226,0
32,52	3,315	1,3041	0,6939	209,3
36,26	3,832	1,3519	0,7230	188,7
38,47	4,156	1,3819	0,7362	177,2
40,00	4,387	1,4029	0,7423	169,2

Tabelle 24. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HJ}$ bei 25°C

100χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,276	0,4272	1,0359	0,1629	381,3
7,274	0,5979	1,0515	0,2237	374,2
10,20	0,8568	1,0751	0,3061	357,2
12,00	1,023	1,0902	0,3547	346,8
14,89	1,298	1,1152	0,4311	332,1
17,00	1,508	1,1344	0,4780	317,1
20,22	1,842	1,1651	0,5489	298,1
22,00	2,034	1,1829	0,5865	288,3
24,79	2,349	1,2121	0,6313	268,8
28,00	2,732	1,2479	0,6852	250,9
29,73	2,947	1,2680	0,7123	241,7
32,52	3,308	1,3015	0,7386	223,3
38,47	4,147	1,3789	0,7862	189,6
40,00	4,377	1,3998	0,7928	181,1

Tabelle 25. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HJ}$ bei 30°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,276	0,4259	1,0327	0,1758	412,8
7,274	0,5958	1,0478	0,2393	401,7
10,20	0,8542	1,0718	0,3286	384,7
12,00	1,021	1,0886	0,3817	373,8
14,89	1,294	1,1116	0,4622	357,2
17,00	1,505	1,1325	0,5165	343,2
20,22	1,835	1,1611	0,5907	321,9
22,00	2,031	1,1808	0,6298	310,1
28,00	2,726	1,2455	0,7346	269,5
29,73	2,935	1,2630	0,7599	258,9
36,26	3,808	1,3435	0,8218	215,8
40,00	4,367	1,3967	0,8428	193,0

Tabelle 26. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HJ}$ bei 40°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,276	0,4244	1,0291	0,1929	454,4
7,274	0,5936	1,0440	0,2622	441,7
10,20	0,8513	1,0682	0,3615	424,6
12,00	1,018	1,0854	0,4216	414,1
14,89	1,289	1,1076	0,5153	399,7
17,00	1,500	1,1287	0,5763	384,2
20,22	1,829	1,1569	0,6594	360,6
22,00	2,024	1,1766	0,7039	347,8
28,00	2,716	1,2408	0,8272	303,1
29,73	2,924	1,2580	0,8494	290,5
32,52	3,288	1,2937	0,8863	269,5
36,26	3,792	1,3379	0,9182	242,1
40,00	4,348	1,3905	0,9432	216,9

Tabelle 27. Äquivalentleitfähigkeit Λ , spezifische Leitfähigkeit κ und Dichte ρ in Abhängigkeit von Massenbruch χ und Molkonzentration c für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{HJ}$ bei 50°C

100 χ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}$
5,276	0,4230	1,0257	0,2119	500,8
7,274	0,5912	1,0397	0,2874	486,2
10,20	0,8483	1,0644	0,4045	476,8

Tabelle 27 (Fortsetzung)

100 γ	$\frac{c}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{kg l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$
12,00	1,015	1,0822	0,4647	457,8
14,89	1,284	1,1031	0,5676	442,0
17,00	1,495	1,1250	0,6320	422,7
20,22	1,822	1,1525	0,7251	398,1
22,00	2,016	1,1724	0,7783	386,0
28,00	2,706	1,2360	0,9095	336,2
29,73	2,912	1,2530	0,9327	320,3
32,52	3,275	1,2885	0,9723	296,9
36,26	3,777	1,3323	1,010	267,5
40,00	4,329	1,3843	1,036	239,3

Kurze Mitteilung

Kinetic Studies of Moderately Rapid Isotopic Exchange Reactions*

Comment on the "Integral Method"

(Received August 6, 1965)

With 1 figure

The kinetics of isotopic exchange between organic and inorganic halides in liquid phases has been the subject of several investigations^{1,2} during the last thirty years. The methods used to determine the extent of exchange after the desired reaction time have all been based upon complete separation of the reactants. Since the separation procedure ordinarily requires several seconds, it has not been possible to obtain accurate rate data for reactions with half-times below one or two minutes. Thus MCKAY³, DE LA MARE⁴, and HÖPPNER and WALKIEWITZ⁵ reported that certain iodide exchanges could not be investigated because of a too rapid exchange. To overcome the difficulties met with in such cases, the "integral method" was developed⁶⁻⁸. Accurate rate data could thereby be determined for the halogen exchange between methyl iodide and sodium iodide in acetone at half-times of only one or two tenths of a second⁷.

* This article is part VII in the series "Electrochemical Methods in Kinetic Studies of Isotopic Exchange Reactions". Part VI, ref. 7.

¹ M. KAHN, K. R. APPEGATE, and B. ERDAL, Isotopic Exchange Reactions (Unclassified References). Sandia Corp., Albuquerque, New Mexico, May 1962.

² A. C. WAHL and N. A. BONNER, Radioactivity Applied to Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York 1951.

³ H. A. C. MCKAY, J. Amer. chem. Soc. **65** (1943) 702.

⁴ P. B. D. DE LA MARE, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3196.

⁵ K. HÖPPNER and D. WALKIEWITZ, Z. Chem. **3** (1963) 227.

⁶ P. BERONIUS, J. physic. Chem. **67** (1963) 1391.

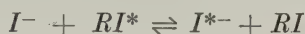
⁷ P. BERONIUS, Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm, No. 239 (1964).

⁸ P. BERONIUS, Svensk kem. Tidskr. **76** (1964) 646.

In the author's investigations, referred to above, the exchange reaction was studied between initially inactive methyl iodide and iodide ions labelled with radioactive iodine. The purpose of the present note is to deduce the rate equation and to discuss the choice of reaction time for the case in which the exchange is investigated in the reverse direction, i.e. between initially inactive halide ions and the organic reactant in labelled form.

The rate equation

A system of the kind studied may be represented:



Initial conc.	a	b	o	c
Conc. at time t	$a - x$	$b - x$	x	$c + x$
Conc. at equilibrium	$a - x_{\infty}$	$b - x_{\infty}$	x_{∞}	$c + x_{\infty}$

According to the principle of the integral method, electrolysis is commenced at the moment the reactants are mixed and continued for a reaction time t whereby a small part of the halide ions is anodically deposited. Denoting by $S(t)$ the time dependence of the specific activity of the halide ions, one has for the radioactivity, A , of the electrodeposit thus formed,

$$A = p \int_0^t S(t) dt = p \int_0^t \frac{x}{a} dt \quad (1)$$

where p is a constant of proportionality.

Denoting by A_{∞} the activity acquired by a second electrode under the same electrolysis conditions after sufficient time for equilibrium to be attained one has,

$$A_{\infty} = pS_{\infty}t = p \frac{x_{\infty}}{a} t \quad (2)$$

where S_{∞} is the equilibrium specific activity.

Hence,

$$\frac{A}{A_{\infty}} = \frac{\int_0^t x dt}{x_{\infty} t} \quad (3)$$

But according to the McKAY³ equation, the concentration, x , of radioactive halide ions at time t is given by the expression,

$$x = x_{\infty} \left(1 - \exp \left\{ - \frac{a+c}{ac} R t \right\} \right) \quad (4)$$

where R is the rate of exchange.

After elimination of x between eqs. (3) and (4) and evaluation of the integral, the following rate equation, independent of reaction order or mechanism, results:

$$\frac{A}{A_{\infty}} = 1 - \frac{1 - \exp \left\{ -\frac{a+c}{ac} Rt \right\}}{\frac{a+c}{ac} Rt} \quad (5)$$

Choice of reaction time

To permit selection of an optimum reaction time, we shall investigate how the error in R varies with the extent of exchange for given analytical errors.

The errors in a , c , and t are assumed to be negligible compared to the error in the activity quotient, A/A_{∞} . Set $A/A_{\infty} = q$. The error in q is denoted δq . The corresponding error in R is δR . Then one has approximately for the relative error in R :

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\partial \ln R}{\partial \ln q} \cdot \frac{\delta q}{q} \quad (6)$$

After calculation of the partial derivative occurring in eq. (6), using eq. (5), we obtain:

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{1 - \frac{a+c}{ac} Rt - \exp \left\{ -\frac{a+c}{ac} Rt \right\}}{\left(1 + \frac{a+c}{ac} Rt \right) \exp \left\{ -\frac{a+c}{ac} Rt \right\} - 1} \cdot \frac{\delta q}{q} \quad (7)$$

The number of half-times, n , is then introduced into eq. (7) as a variable instead of t . The half-time of exchange, $t_{1/2}$, is defined by the expression,

$$t_{1/2} = \frac{ac}{a+c} \cdot \frac{\ln 2}{R} \quad (8)$$

see pp. 10–11, ref. 2. Hence,

$$n = \frac{t}{t_{1/2}} = \frac{a+c}{ac} \cdot \frac{Rt}{\ln 2} \quad (9)$$

According to eq. (9), we may write eq. (7) in the form,

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{1 - n \ln 2 - \exp \{ -n \ln 2 \}}{(1 + n \ln 2) \exp \{ -n \ln 2 \} - 1} \cdot \frac{\delta q}{q} \quad (10)$$

This error function may be employed to establish the dependence of the error in R on the extent of exchange.

Using eq. (10) and assuming the value 1% for $\delta q/q$, the curve shown in Fig. 1 is constructed. According to this curve, the minimum error

occurs at zero time of reaction. This impossible result is due to the assumption that the relative error in q is independent of the reaction time (or the extent of exchange). In reality, however, $\delta q/q$ increases with decreasing reaction times. If this fact is taken into account, an error curve showing a minimum at $t \neq 0$ results and may thus be used for selecting an optimum reaction time.

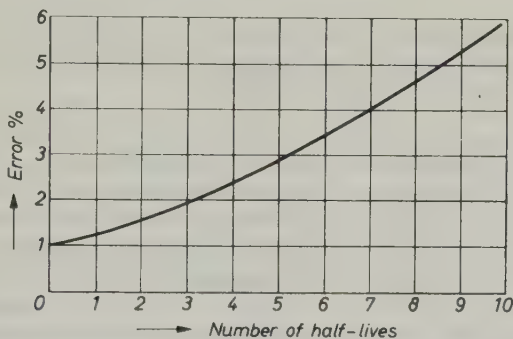


Fig. 1. The relative error in R as a function of the extent of exchange according to eq. (10) assuming the value 1% for $\delta q/q$

The dependence of the relative error in q on the extent of exchange varies according to the experimental conditions and no general relation between $\delta q/q$ and n can, of course, be given. An estimate of this dependence has to be made in each specific case.

PER BERONIUS*

Division of Physical Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm 70, Sweden

* Present address: Division of Physical Chemistry, University of Umeå, Umeå 2, Sweden.

Buchbesprechung

Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen. 6. Auflage. II. Band. 9. Teil, Magnetische Eigenschaften I. 935 S. 2256 Abb. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1962. Preis 496,— DM.

Der vorliegende Teilband des LANDOLT-BÖRNSTEIN enthält Tabellen und Kurven über die magnetischen Eigenschaften der paramagnetischen, ferromagnetischen, ferrimagnetischen und antiferromagnetischen Substanzen und der diamagnetischen Halbleiter. Nicht behandelt sind paramagnetische organische Verbindungen und freie Radikale. Die Gliederung des umfangreichen Materials ist in erster Linie nach Substanzklassen und erst in zweiter Linie nach magnetischen Effekten und Größen vorgenommen. Das trägt dem heute mehr und mehr üblichen Stil der Forschung Rechnung, bei dem bestimmte Laboratorien ihre Arbeit auf bestimmte Substanzklassen konzentrieren, die sie nach vielen notwendigerweise miteinander verknüpften physikalischen und technischen Eigenschaften hin zu beherrschen versuchen.

Das 1. Kapitel behandelt die metallischen Elemente und Legierungen. Der 1. Abschnitt von E. VOGT und M. HÖHL über die magnetischen Grundgrößen (dia- und paramagnetische Suszeptibilität, spontane Magnetisierung, Curie-Temperatur) enthält vor allem umfangreiches Kurvenmaterial über binäre Legierungen. Im 2. Abschnitt berichtet E. KNELLER über spezielle Eigenschaften ferromagnetischer Metalle und Legierungen, nämlich Austausch-Energie, Blochwand-Energie und Blochwand-Dicke, Kristall-Energie, Magnetostriktion und magnetokalorische Effekte. R. JAGGI, S. METHFESSEL und R. SOMMERHALDER vervollständigen diesen Abschnitt durch Beiträge über das wohl erst am Anfang seiner Entwicklung stehende Gebiet der ferromagnetischen Eigenschaften dünner Schichten, über HALL-Effekt, FARADAY-Effekt und magneto-optischen KERR-Effekt. Im 3. Abschnitt sind von A. MEYER, G. ASCH und R. LOUDON die Daten der gyromagnetischen Effekte und Resonanzen (BARNETT- und EINSTEIN-DE HAAS-Effekt, ferromagnetische Resonanz und Relaxation, paramagnetische Resonanz und Relaxation) der Metalle zusammengestellt.

Das 2. Kapitel enthält die Daten magnetischer Verbindungen mit bestimmten Strukturen: Ferrospinelle (J. S. SMART, E. S. DAYHOFF, E. TREACY, T. R. MCGURIE, J. F. DILLON, V. J. FOLEN, C. J. KRIESSMAN), magnetische Granate (R. V. JONES), Perowskite (J. B. GOODENOUGH) und hexagonale Ferrite (C. J. KRIESSMAN).

Das 3. Kapitel ist den anorganischen Verbindungen mit Ionen mit nicht abgeschlossenen Schalen gewidmet. Es enthält Abschnitte über Verbindungen der Übergangselemente (T. HIRONE, ST. J. PICKART, H. A. ALPERIN), der Seltenen Erden (K. H. HELLWEGE und Mitarbeiter) und der Aktiniden (J. C. EISENSTEIN).

Die Kapitel 4 bis 8 sind vergleichsweise kurz, sie machen zusammen etwa das letzte Viertel des Bandes aus. Das 4. Kapitel behandelt die Kristalle und Gläser mit Störstellen in Abschnitten über paramagnetische Zentren in Kristallen (H. C. WOLF) und paramagnetische Ionen als Verunreinigungen (J. S. VAN WIERINGEN). O. MADELUNG bringt im 5. Kapitel die magnetischen Eigenschaften von Halbleitern: magnetische Suszeptibilität, Zyklotron-Resonanz und Magneto-Absorption, DE HAAS-SCHUBNIKOW-Effekt und FARADAY-Effekt. Das 6. Kapitel über paramagnetische Relaxation von C. J. GORTER und L. C. VAN DER MAREL enthält eine der Schwierigkeit des Themas angemessene besonders sorgfältige Einleitung. Schließlich sind im 7. Kapitel von N. J. POULIS und W. P. A. HAAS die Daten der kernmagnetischen Relaxation von Gasen, reinen Flüssigkeiten, Lösungen und Festkörpern zusammengestellt. Das Buch wird abgeschlossen durch ein Substanzen-Verzeichnis für den ganzen Band.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß infolge der Heterogenität des vorliegenden Materials und der stürmischen Entwicklung auf diesem Gebiet die Schwierigkeiten bei der Bewältigung im bisherigen Stil in diesem Teilband des LANDOLT-BÖRNSTEIN ihren Höhepunkt erreicht haben. So ist es nicht gelungen, die Daten in einem einheitlichen Maßsystem wiederzugeben. Der eingeschlagene Weg, in den einzelnen Kapiteln das jeweils gebräuchlichste Maßsystem zu benutzen, erleichtert zwar den Zugang zur Originalliteratur; aber man vermißt ein kurzes übergeordnetes Kapitel, welches die Querverbindungen herstellen und außerdem die wichtigsten Grundgrößen (z. B. BOHRSCHE Magneton!) nach dem neuesten Stand der Kenntnis behandeln sollte. Auch die Systematik der Literaturangabe ist in den einzelnen Kapiteln verschieden. Die Ordnung der Literaturzitate nach Jahrgängen erscheint dem Rezensenten am vorteilhaftesten, da daraus sofort der Stand der betreffenden Literaturarbeit hervorgeht. Das gilt um so mehr, als gerade bei diesem Teilband deutlich wird, daß sein größter Wert in einer möglichst vollständigen Zusammenstellung der Literatur bis zu einem gewissen Zeitpunkt besteht. Was die Daten und Kurven betrifft, so ist in vielen Fällen zu erwarten, daß diese in wenigen Jahren nur noch bei einer kritischen Synthese der alten Originalliteratur mit den neu hinzugekommenen Arbeiten verwendbar sind.

Herausgeber und Verlag haben die Konsequenzen aus dieser Situation bereits gezogen: Durch die 1961 begonnene Auflage der „Neuen Serie“ des LANDOLT-BÖRNSTEIN, die sich nicht mehr an die starre Gliederung in wenige große, unterteilte Bände halten wird.

Trotz solcher zweifellos ungünstiger Begleitumstände dürfte auch dieser Teilband des LANDOLT-BÖRNSTEIN in jeder naturwissenschaftlichen Bibliothek unentbehrlich sein, da er den bisher einzigen wesentlichen Beitrag zu einer Vollständigkeit wenigstens anstrebenden Zusammenstellung der magnetischen Eigenschaften der Materie darstellt.

H. Seidel, Stuttgart

Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions. By F. H. FIELD and J. L. FRANKLIN. (Pure and Applied Physics: A Series of Monographs and Textbooks, Volume I, Consulting Editor: H. S. W. MASSEY). Academic Press, New York 1957. 349 Seiten, 45 Abb. u. Tab. Preis \$ 10.00.

Das Buch behandelt die Erscheinungen, welche an Gasen bei niedrigen Drucken (10^{-4} bis 10^{-6} Torr) durch Elektronen niedriger Energie (< 100 e V) hervorgerufen wurden. Das Hauptgewicht liegt auf der Besprechung der Ionenbildung. Die einschlägigen Publikationen der Jahre 1930 bis 1955 sind zusammengefaßt und geordnet.

Im ersten Teil des Buches werden die experimentellen Methoden besprochen. Detaillierte Beschreibungen von Apparaturen werden nicht gegeben. Obwohl die Autoren nicht allein die Massenspektroskopiker ansprechen, liegt doch, wie in anderen Kapiteln des Buches, der Schwerpunkt der Darstellung bei der Massenspektroskopie. Auch im theoretischen Teil steht die Behandlung der für die Massenspektroskopiker wichtigen Vorgänge im Vordergrund. Im Kapitel über energetische Betrachtungen werden die oft verwickelten Elektronenstoßprozesse analysiert.

Die nachfolgenden Kapitel über die Auswertung von Massenspektren interessieren vorwiegend den praktischen Massenspektroskopiker. Der 74 Seiten starke Anhang macht mit seinen Tabellen das Buch außerdem zu einem wertvollen Nachschlagewerk. Es wäre zu wünschen, daß bei Neuauflagen vor allem auch der Anhang auf den neuesten Stand gebracht würde.

H. Hartmann, Frankfurt a.M.

Radiation Chemistry. Proceedings of the 1962 Tihany Symposium. Akademiai Kiado, Budapest 1964. 482 Seiten.

Die Strahlenchemie hat in den letzten beiden Jahrzehnten einen ungeheuren Aufschwung genommen und sich zu einem selbständigen Fachgebiet entwickelt. So ist es zu verstehen, daß z. Z. nur wenige zusammenfassende Werke darüber vorliegen. Es ist daher zu begrüßen, daß die beim Tihany Symposium vorgetragenen Arbeiten in Buchform herausgegeben wurden, um auf diese Weise einen allgemeinen Überblick über den gegenwärtigen Stand dieses Fachgebietes zu vermitteln.

Das Buch ist in 4 Kapitel aufgegliedert. Im 1. Kapitel werden allgemeine Gesichtspunkte und die strahlenchemischen Reaktionen organischer Verbindungen behandelt. Die im 2. Kapitel in 18 Beiträgen besprochene strahleninduzierte Polymerisation läßt die große Bedeutung dieser Prozesse für die Technologie der Kunststoffe und für das Verständnis der Reaktionskinetik erkennen. Im 3. Kapitel wird die Strahlenchemie wäßriger Lösungen besprochen und im 4. Kapitel sind dosimetrische Anwendungen strahlenchemischer Reaktionen und andere themenfremde Probleme behandelt.

Am Tihany Symposium nahmen neben einer großen Zahl von Wissenschaftlern aus den Ostblockstaaten auch Wissenschaftler aus England, Frankreich und Westdeutschland teil. Die Arbeiten und auch die beigefügten Diskussionsbemerkungen sind ausschließlich in englischer Sprache abgefaßt. Den einzelnen Beiträgen sind zahlreiche Diagramme zur Veranschaulichung der Meßergebnisse beigefügt. Das vorliegende Buch erlaubt, die Arbeiten auf dem Gebiet der Strahlenchemie aus den Ostblockländern kennenzulernen, die sonst nur schwer zugänglich sind.

H. Richter, Stuttgart

Die technischen Anwendungen der Radioaktivität. Bd. I. Von E. BRODA und TH. SCHÖNFELD. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig 1962. 372 Seiten mit 37 Abbildungen. Preis DM 32,50.

Die 3. Auflage des Buches ist völlig neu bearbeitet. Neu ist vor allem die Aufteilung des Stoffes auf 2 Bände, die durch die Fülle des hinzugekommenen Materials verursacht ist. Das vorliegende Buch gibt einen umfassenden Überblick über die Vielfalt der Anwendungen der Radioaktivität in der Technik.

Stofflich kann man das Buch in 3 Teile aufgliedern. Im I. Teil werden in kurzer, knapper Form die Grundlagen der Atom- und Kernphysik nach dem neuesten Stand der Forschung behandelt. Der II. Teil gibt eine Einführung in die Strahlungsmeßtechnik und in die chemischen Arbeitsmethoden mit radioaktiven Stoffen. Im III. Teil werden die Anwendungen der Radioaktivität in der Technik besprochen. Dieser Teil zeigt die ungeheure Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten der Radioisotopen auf allen Gebieten der Technik auf, er ist der umfangreichste Teil, er bildet das Kernstück des Buches.

Das Buch ist klar und anschaulich geschrieben. Das umfassende Literaturverzeichnis, das jedem Abschnitt angeschlossen ist, ist von großem Nutzen. Als erste Einführung in das umfangreiche Gebiet der technischen Anwendungen der Radioaktivität ist das Buch besonders dem Praktiker wärmstens zu empfehlen.

H. Richter, Stuttgart

Neutron Dosimetry, Proceedings Series, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, Vol. I und II. 1267 Seiten. DM 91,—.

Auf dem Gebiete der Neutronenstrahlen fehlt eine Standarddosimetrie mit festgelegten Meßregeln, und es besteht darüber hinaus keine Einheitlichkeit in der von verschiedenen Seiten benutzten Terminologie. Ein von der IAEA im Dezember 1962 in Harwell veranstaltetes internationales „Symposium on Neutron Detection, Dosimetry and Standardization“ diente — unter Beschränkung auf die physikalischen Meßmethoden — dem Erfahrungsaustausch und der Abgrenzung des Standes der Forschung auf diesem so aktuellen Gebiete. In den 2 Bänden „Neutron Dosimetry“ sind die maschinengeschriebenen Tagungsbeiträge im vollen Wortlaut mit jeweils englischer, französischer, russischer und spanischer Zusammenfassung sowie den englischen Diskussionsbemerkungen nach dem Photo-offset-Verfahren abgedruckt. Das Thema des Symposiums hätte zweifellos den korrekteren Buchtitel abgegeben, da die Mehrzahl der Beiträge sich nicht direkt mit Dosierungsproblemen befaßt.

Band I (652 Seiten) enthält neben einer Übersicht über dosimetrische Größen und den Konferenzablauf insgesamt 40 Beiträge in englischer, 8 in französischer und 4 in russischer Sprache zum Thema Fluß- und spektroskopische Messungen. Im ersten Kapitel werden in 9 Übersichtsberichten neuere Entwicklungen der Neutronenspektroskopie, der Flußmessung sowie Probleme der Ausmessung von Mischstrahlungsfeldern behandelt. Ein Bericht über Neutronenmessungen außerhalb der Erdatmosphäre mit geeignet instrumentierten Satelliten beleuchtet die Vielfalt der bestehenden Meßaufgaben. In drei weiteren Abschnitten sind Einzelberichte über Flußmessungen von thermischen und

epithermischen Neutronen, sowie von schnellen Neutronen und Neutronenspektren zusammengefaßt. In drei Arbeiten wird über Messungen mit Hochtemperaturneutronendetektoren berichtet. Band II (615 Seiten) enthält den Text von insgesamt 51 Vorträgen, davon 34 in englischer, 9 in russischer und 8 in französischer Sprache. Die Vorträge sind in drei Hauptgruppen zusammengefaßt, von denen die über dosimetrische Messungen die beiden anderen über „Eichung, Absolutmessungen und Vergleiche“ sowie „Standardisierung von Neutronenquellen“ umfangsmäßig weit übersteigt. Der Abschnitt über Dosismessungen wird durch 6 Übersichtsreferate eingeleitet. Ausführlich werden die verschiedenen Methoden zur Individualdosimetrie in Reaktorstationen besprochen. Ein allgemeines Konzept der Strahlungsdosimetrie, das über das BRAGG-GRAY-Prinzip hinausgeht, wird entwickelt und die Nützlichkeit von Ionisationskammern in der Neutronendosimetrie erörtert. Ferner wird die Messung von Flüssen und Energien schneller Neutronen in Mischstrahlungsfeldern sowie bei hohen Flußdichten besprochen. In weiteren Unterabschnitten sind Vorträge zusammengefaßt, die Methoden und Instrumente zur Dosisbestimmung (10 Berichte), Strahlenschutzmessungen (7 Berichte), Messungen gemischter Strahlungen (8 Berichte), sowie spezielle Probleme (6 Berichte) behandeln.

Die beiden gut ausgestatteten, mit übersichtlichen Strichzeichnungen versehenen Bücher geben eine auf dem neuesten Stand befindliche Übersicht über das Gesamtgebiet der Messung und Dosimetrie von Neutronenstrahlen. Sie liefern dem Fachmann eine Fülle von Detailangaben und können ihm daher ohne Vorbehalte empfohlen werden. Aber auch jeder an Problemen der Neutronenmessung interessierte Chemiker, Physiker und Biophysiker kann Nutzen aus der Lektüre dieser Bücher ziehen.

E. Macherauch, Stuttgart

Recent Progress in Surface Chemistry. Edited by J. F. DANIELLI, K. G. PANKHURST and A. C. RIDDIFORD. Academic Press, New York-London. Volume 1: (1964) 414 Seiten Preis: \$ 16.00. — Volume 2: (1964) 541 Seiten Preis: \$ 18.00.

1. Band:

In seinem einleitenden Beitrag „Oberflächenviskosität“ betrachtet M. JOLY (nach Ausführungen die Grundlagen der Oberflächenrheologie und deren Meßmethoden betreffend) die Viskosität verschiedener Typen von Monoschichten, von denen in den letzten Jahren die aus Proteinen und Polypeptiden sowie Hochpolymeren gebildeten besondere Bedeutung gewonnen haben. Die Anwendungsmöglichkeiten der Oberflächenrheologie zur Untersuchung monomolekularer Schichten und molekularer Wechselwirkungen in dünnen Schichten werden von J. A. KITCHENER unter der Gesamtüberschrift „Schäume und freie Flüssigkeitsfilme“ behandelt. Wie sehr dieser Aufsatz als Forschungsbericht und nicht als Einführungsartikel gedacht ist, beweist u.a. der Umstand, daß die VERWEY-OVERBECKSche Theorie nur kurz erwähnt wird. Besondere Berücksichtigung finden die Arbeiten SCHELUDKOS, dem es gelang die LONDON-VAN DER WAALskonstante von Wasser aus dem Verhalten von Flüssigkeitsfilmen abzuleiten. „Die elektrische Doppelschicht und Elektrokinetische Erscheinungen“ werden von D. A. HAYDON mit — wohl in der Natur der Sache

liegendem — beträchtlichem Aufwand an mathematischen Formeln unter Berücksichtigung auch älterer Literatur behandelt. Im Mittelpunkt des Interesses stehen elektrische Doppelschichten an den Grenzflächen Luft/Wasser, Kohlenwasserstoff/Wasser und Silberhalogenid/Lösung einerseits und die Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante, Oberflächenviskosität und Zeta-Potentialbeweglichkeit andererseits.

Der Abriß S. SCHULDINERS „Elektrodenprozesse“ ist eher ein ausführliches Referat der einschlägigen Literatur von 1956 bis 1961, das für den Spezialisten von größtem Nutzen, für einen breiteren Leserkreis aber praktisch unverständlich sein dürfte. C. V. KING behandelt die „Korrosion von Metallen“ in wäßrigen Medien und geht ausführlich auf kathodischen Schutz und anodische Passivierung ein. Im Anschluß an Betrachtungen über die üblichen Arten „Oberflächenaktiver Stoffe“ behandelt W. BLACK die besonderen Probleme bei nichtwäßrigen Lösungsmitteln; angesichts der ausgesprochen spezifischen Eigenschaften oberflächenaktiver Stoffe in nichtwäßrigen Medien zeichnen sich noch immer keine umfassenden Zusammenhänge ab. Im Hinblick darauf, daß „Die Chemie der Halbleiteroberfläche“ in der physikalischen Chemie der Grenzflächen keinen üblichen Gegenstand darstellt, ist die fast die Hälfte seines kurzen Beitrages einnehmende Einführung von E. TANNENBAUM HANDELMAN besonders zu begrüßen.

Die restlichen vier Beiträge des 1. Bandes befassen sich mit biologischen Problemen, und zwar im wesentlichen mit Zellen und Zellmembranen. W. D. STEIN beschreibt „Bevorzugte (facilitated) Diffusion“, Systeme, in denen sie eine Rolle spielt, und verschiedene mögliche Mechanismen, die aber einstweilen alle hypothetisch sind. „Interzelluläre Kontakte“ spielen eine Rolle bei den Vorgängen der Morphogenese, Geweberegeneration und Wachstumsregulierung; E. J. AMBROSE beschreibt die diesbezüglichen Grundlagen und E. H. MERCER in seinem Artikel „Die äußere Oberfläche der Zelle und Interzelluläre Adhäsion“ elektronenmikroskopische Untersuchungsergebnisse. In ihrem Beitrag „Bildung und Eigenschaften bimolekularer lipider Membranen“ beschreiben P. MUELLER, D. O. RUDIN, H. TI TIEN und W. C. WESCOTT Methoden zur Herstellung derartiger Membranen und ihre Eigenschaften.

2. Band:

Die Bedeutung des Beitrags von M. M. DUBININ, B. P. BERING und V. V. SERPINSKI „Physikalische Adsorption der Grenzfläche fest/gasförmig“ dürfte vor allem in der Berücksichtigung des russischen Schrifttums liegen. Von der Betrachtung ausgeschlossen wurde die Gasadsorption an Metallen und Halbleitern. Anhand einiger typischer Beispiele (heterogene Atomisierung von Wasserstoff und Sauerstoff, die Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktion, der Zerfall von Ameisensäure) bespricht unter Betonung der grundsätzlichen Zusammenhänge D. BRENNAN neuere Entwicklungen der „Heterogenen Katalyse“. Das Kapitel „Randwinkel“ von G. E. ELLIOTT und A. C. RIDDIFORD ist etwas knapp ausgefallen, was seinen Grund u.a. darin haben dürfte, daß die Ergebnisse des 3. Internationalen Grenzflächenkongresses (1960) noch nicht berücksichtigt wurden. Die leichte Art der Darstellung der Probleme von „Emulsionen“ durch J. T. DAVIES sollte nicht darüber hinwegtäuschen, daß auch hier eine Reihe von Fragen — z.B. der nach den Gründen für spontane

Emulsionsbildung — noch nicht endgültig beantwortet ist. In dem umfangreichsten Beitrag des Bandes streben A. S. JOY und A. J. ROBINSON bei der Darstellung der Fortschritte der „Flotation“ eher Vollständigkeit als Betonung der Grundlagen an. Von allgemeinerem Interesse dürften die Hinweise auf Flotation von Nichtmineralien, z. B. Getreide, sein.

Die zweite Hälfte des Bandes befaßt sich mit biologischen Gegenständen. Ausführlich bespricht G. H. BEALE „Die genetische Kontrolle von Zelloberflächen“. Unbeschadet der Bedeutung dieser Untersuchung ist der Referent der Meinung, daß die hier behandelten Phänomene weit von dem entfernt sind, was man üblicherweise unter Grenzflächenerscheinungen versteht. Pinocytose besteht im wesentlichen darin, daß durch Adsorption bestimmter Stoffe an der Zelloberfläche membranbegrenzte, mit Flüssigkeit gefüllte Vacuolen entstehen, die sich von der Oberfläche ablösen und in das Innere der Zellen wandern; R. C. RUSTAD beschreibt „Die Physiologie der Pinocytose“. Im Anschluß an einen ausführlichen Vergleich zwischen Blasen-Atmung und „Plastron-Atmung“ gibt D. J. CRISP einen Abriß der Plastron-Eigenschaften im Hinblick auf Randwinkel, Konfiguration, Regelmäßigkeit, Abmessungen und Festigkeit. „Herstellung und Eigenschaften isolierter Membranen von Zelloberflächen“ ist der Gegenstand eines kurzen Beitrags C. H. O'NEILLS; der Band schließt mit P. F. ELBERS Vergleich der veröffentlichten elektronenmikroskopischen Daten über die Struktur von Zellmembranen mit indirekten, vor allem chemischen Kenntnissen dieser Membranen.

Die in den beiden Bänden zusammengefaßten verschiedenartigen Beiträge dürften für die jeweils betroffenen Fachleute und in manchen Fällen auch für einen weiteren Kreis von Interessenten von Bedeutung sein. Man fragt sich nur, warum sie zusammen in einem Buch stehen.

K. L. Wolf, Marienthal

Bibliographia Polarographica 1922 bis 1962. Herausgegeben im Auftrag des Centro Nazionale delle Ricerche von L. JELlici und L. RICCIO, Teil I: Titel der Arbeiten und Autorenregister, 108 Seiten; Teil II: Sachregister, 147 Seiten. C.N.R., Rom 1964. Preis broschiert DM 6,30 + 4,80.

Die vorliegenden Teilbände der verdienstvollen, von SEMERANO begonnenen Bibliographie der Polarographie umfaßt die in den Jahren 1957 bis 1962 erschienenen Arbeiten und setzt damit die vor Jahresfrist an dieser Stelle besprochene Lieferung fort, ein gewiß für alle Bearbeiter des Gebietes wertvolles Unternehmen.

G.-M. Schwab, München

Technisch-physikalische Sammlung
Herausgegeben von
Prof. Dr. phil. habil. R. Sewig, Frankfurt am Main
Band 4

Laser

Lichtverstärker und -oszillatoren

von
Dr. Dieter Röß

In Vorbereitung · Januar 1966 · Etwa 620 Seiten,
30 Tabellen mit ca. 322 Abbildungen
und ca. 3000 Literaturnachweisen. Leinen ca. DM 89,—

Mit seiner anschaulichen modellmäßigen Darstellung wendet sich das Buch besonders an den experimentell tätigen Physiker und Ingenieur. Bei den theoretischen Überlegungen wurde bewußt auf eine quantenmechanische oder abstrakt mathematische Beschreibung verzichtet. Zahlreiche numerische Beispiele erleichtern die Anwendung der Formeln. Durch viele graphische Darstellungen und Zeichnungen wird die Anschaulichkeit erhöht. Ein umfangreicher tabellarischer Anhang gibt eine Übersicht über die bekannten Lasermaterialien.

Aus dem Inhalt:

Historischer Überblick – Allgemeine Wechselwirkung von Licht und Materie und Verstärkung durch stimulierte Emission – Inversionsmethoden – Beschreibung einiger praktisch wichtiger Lasermaterialien – Durchgangsverstärker und Resonanzverstärker – Nichtresonante Oszillatoren – Resonante Oszillatoren und Oszillatoren als gesättigte Rauschverstärker – Ursachen für Multimode-Oszillatoren – Moden optischer Resonatoren – Methoden zur Erhöhung der Modenselektion – Ausgangsleistung und optimale Auskopplung – Spezielle Probleme von Festkörperlaser (in zwei Kapiteln über Riesenimpuls laser und gesteuerte Laserresonatoren sowie über optische Pumptanordnungen)

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN
CRONSTETTENSTRASSE 6a



Methoden der Analyse in der Chemie
Herausgegeben von
F. Hecht, Wien, R. Kaiser, Ludwigshafen am Rhein
und H. Kriegsmann, Berlin

In Vorbereitung für 1966:

Band 4

Chromatographisches Praktikum

G. Hesse, Erlangen · ca. 200 Seiten

Die Darstellung ist elementar, es wird nicht mehr vorausgesetzt, als in einer Anfängervorlesung oder in einer guten Laborantenausbildung erworben wird. Viele Versuche lassen sich auch im Schulunterricht verwenden. Die praktischen Übungen sind so ausgewählt, daß die notwendigen Materialien leicht beschafft werden können. Besonderer Wert wird auf Schauversuche gelegt, die in einer Vorlesung oder im Schulunterricht einer größeren Zahl von Hörern vorgeführt werden können.

Aus dem Inhalt:

Säulenchromatographie – Dünnschichtchromatographie – Papierchromatographie – Gaschromatographie

Band 5

Die Absorptionsspektralanalyse

im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet

J. Derkosch, Wien · ca. 400 Seiten

Das Werk gibt eine gute Übersicht über die Theorie der Absorptionsspektralanalyse und die Möglichkeiten ihrer Anwendungen, so daß der Leser zu beurteilen vermag, inwieweit er diese Methode für seine eigenen Aufgaben nutzbar machen kann.

Aus dem Inhalt:

Atom- und Molekülspektren – Die Gesetze der quantitativen Lichtabsorption – Die Messung der Lichtabsorption – Umgebungseinflüsse – Die graphische Darstellung der Meßergebnisse – Dokumentation der Spektren – Qualitative Auswertung von Spektren – Quantitative Auswertung von Spektren

Band 6

Organisch funktionelle Gruppenanalyse

R. Kaiser, Ludwigshafen am Rhein · ca. 300 Seiten

Moderne, bevorzugt physikalische Methoden der organischen Analyse haben in den letzten Jahren die klassische organisch-chemische Übersichtsanalyse, welche auf der quantitativen Bestimmung funktioneller Gruppen beruht, verändert und erweitert. Die methodische Seite der Gruppenanalyse wird bevorzugt beschrieben; die heute geübten Bestimmungsverfahren werden vergleichend behandelt. Ein brauchbares Kennzahlensystem, die zugehörige Kennzahlenarithmetik, ein Kapitel über angewandte mathematische Statistik und Fehlerrechnung sollen dem Analytiker die Kontrolle über Gewicht und Richtigkeit des analytischen Ergebnisses erleichtern und die verschiedenen Verfahren objektiv beurteilen lassen.



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN
CRONSTETTENSTRASSE 6a

Inhalt

<i>Friedrich Ritschl und Gerhard Künkel</i> , Die drei C—N-Valenzschwingungen in substituierten Dimethylanilinen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1965.)	129
<i>N. G. Schmahl und E. Minzl</i> , Die Untersuchung der (CuO, PdO)-Mischkristallbildung und ihre Beteiligung an den Gleichgewichten des Systems Cu—Pd—O. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1965.)	142
<i>Norbert G. Schmahl und Erich Minzl</i> , Bestimmung von Kupferaktivitäten in Cu—Pt- und Cu—Au-Legierungen mit Hilfe oxidischer Zersetzungsdrukke. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1965.)	164
<i>Herbert Köbel, Ernst Schöttle und Hans Hammer</i> , Zur Wirkung von Alkali-Promotoren auf Eisenkatalysatoren. VIII. Mitteilung: Die Änderung des elektrischen Widerstandes von alkalifreien und alkalisierten Eisenfilmen bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1965.)	183
<i>A. Knappwost, H. Lechert und W. Gunsser</i> , Zur Temperaturabhängigkeit der Molwärme und der magnetischen Suszeptibilität von Fe_2O_3 — Cr_2O_3 -Mischkristallen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1965.)	207
<i>R. Haase, P.-F. Sauermann und K.-H. Dücker</i> , Leitfähigkeiten konzentrierter Elektrolytlösungen. IV. Halogenwasserstoffsäuren. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1965.)	224
<i>Per Beronius</i> , Kinetic Studies of Moderately Rapid Isotopic Exchange Reactions. Comment on the "Integral Method". With 1 figure. (Short Communication.) (Received August 6, 1965.)	246

Buchbesprechungen

<i>Landolt-Börnstein</i> , Zahlenwerte und Funktionen. 6. Auflage, II. Band, 9. Teil, Magnetische Eigenschaften I	250
<i>F. H. Field and J. L. Franklin</i> , Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions	251
<i>Radiation Chemistry</i> . Proceedings of the 1962 Tihany Symposium	252
<i>E. Broda und Th. Schönfeld</i> , Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Band I	253
<i>Neutron Dosimetry</i> . Proceedings Series	253
<i>J. F. Danielli, K. G. Pankhurst and A. C. Riddiford</i> , Recent Progress in Surface Chemistry	254
<i>L. Jellici und L. Riccio</i> , Bibliographia Polarographica 1922 bis 1962.	256

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten

- H. Kral*, Edelmetallverteilung auf Trägerkatalysatoren. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1965.)
- L. R. Subbaraman* und *M. Santappa*, Oxidation Studies by Peroxydisulfate-I. (Secondary and Tertiary Alcohols.) With 3 figures. (Received October 18, 1965.)
- L. R. Subbaraman* und *M. Santappa*, Oxidation Studies by Peroxydisulfate-II. (Aldehydes and Ketones.) With 4 figures. (Received October 18, 1965.)
- Otto Piringer* und *Alexandru Fărcaș*, Die Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch homogene Katalyse in flüssiger Phase. 2. Die Kinetik der Aktivierung in wäßrigen Cyanoäthylen-diamincobaltat(II)-Lösungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1965.)
- H. H. Perkampus* und *U. Krüger*, NMR-spektroskopische Untersuchungen an komplexem Aromat/p-Benzochinon. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1965.)
- R. Haase*, *P.-F. Sauermann* und *K.-H. Dücker*, Leitfähigkeiten konzentrierter Elektrolytlösungen. V. Schwefelsäure. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1965.)
- H. Knözinger*, Über den Einfluß der Längsdiffusion im Falle der überströmten Pulverschüttung. (Eingegangen am 13. November 1965.)
- N. G. Dave* und *S. K. Chopra*, A Method for the Evaluation of Kinetics of Solid State Reactions from Thermogravimetric Curves. With 5 figures. (Received November 13, 1965.)
- G. Kortüm* und *V. Schlichenmaier*, Reflexionsspektren aus Lösung adsorbierter Stoffe; positive aromatische Radikationen an $Al_2O_3-SiO_2$ -Oberflächen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1965.)
- K. H. J. Buschow* und *J. F. Fast*, Magnetic Properties of some Rare-Earth Aluminium Compounds. With 5 figures. (Received November 19, 1965.)
- Erwin Brunner*, *Rainer Mücke* und *Friedrich Dörr*, Die Elektronenspin-Resonanz-Spektren der Radikal-Anionen einiger Dinitro- und Dicyanonaphthaline in verschiedenen Lösungsmitteln. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. November 1965.)
- Dietrich Buntrock* und *Kurt Neumann*, Über den Platzwechsel der Schwefelatome in Natriumthiosulfat. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1965.)
- R. Janoschek*, Berechnung der Elektronenaffinität des Stickstoffatoms. (Eingegangen am 29. November 1965.)
- S. Aditya*, *R. K. Nanda* und *R. C. Das*, Thermodynamic Stability Constant of Metal-Chelates. (Short Communication.) (Received November 30, 1965.)